



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

*Compósitos Elastoméricos Condutores a base de Terpolímero de
etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno e Negro de
Fumo Modificado com Polímeros Condutores Intrínsecos
Utilizados na Construção de um Protótipo de Sensor de Dígito-
Pressão*

LUANA BENDO

Orientador: VALDIR SOLDI

Co-orientadora: SUSANA CRISTINA DOMENECH

Florianópolis, Dezembro de 2006.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

***Compósitos Elastoméricos Condutores a base de terpolímero de
etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno e Negro de
Fumo Modificado com Polímeros Condutores Intrínsecos
Utilizados na Construção de um Protótipo de Sensor de Dígitos-
Pressão***

Relatório Final de Estágio – QMC 5510

LUANA BENDO

Orientador: VALDIR SOLDI

Co-orientadora: SUSANA CRISTINA DOMENECH

Florianópolis, Dezembro de 2006.

“Uma vez que a Razão não pede nada que seja contra a Natureza, ela pede, por conseguinte, que cada um se ame a si mesmo; procure o que lhe é útil, mas o que lhe é útil de verdade; deseje tudo o que conduz, de fato, o homem a uma maior perfeição; e, de uma maneira geral, que cada um se esforce por conservar o seu ser, tanto quanto lhe é possível.”

Baruch de Spinoza (Bento Espinosa)

Agradecimentos

A Deus por me iluminar neste trecho do meu caminho, o qual tornou-se realidade após o sonho e as difíceis escolhas;

Aos meus pais, principalmente minha mãe, que me proporcionou o incentivo na hora certa e me inspirou, e ainda inspira, com sua força de vontade e espírito batalhador;

Ao casal Tatiana, minha irmã, e Ênio que me orientaram na direção do caminho no qual cheguei e acalentaram-me sempre que precisei;

Ao professor Valdir Soldi, orientador e amigo, por me acolher no POLIMAT e tornar-se uma pessoa extremamente importante na minha vida;

A Susana, que me co-orientou e ensinou-me muito do que sei, além de ser uma grande amiga;

A meu irmão, Luiz Henrique;

As amigas e aos colegas do grupo POLIMAT, em especial Carol e Ledi;

Ao Fernando (Pexo), colega de curso que tornou-se um grande amigo ocupando um lugar privilegiado no meu coração;

A Lulu, minha eterna amiga;

Aos meus grandes amigos que me acompanharam nestes quatro anos...em especial, Rosane, Debora, Eric, Eduard, Tiago Pacheco, Tiago Artur, Tiago Rosa, Vítor;

Aos professores do Departamento de Química;

A todos os amigos que me acompanharam durante o curso;

A Regina e seu marido;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABELAS.....	8
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	9
RESUMO	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Estudo de Materiais Compósitos Condutores de Eletricidade.....	11
1.1.1. Polímeros condutores intrínsecos (PCI)	14
1.1.2. Aditivos Condutores	17
1.1.2.1. Negro de Fumo.....	17
1.1.2.2. Composto Condutivo Eeonomer®	17
1.1.3. Blendas e Compósitos de Polímeros Condutores.....	17
1.1.4. Borracha de EPDM.....	18
1.1.5. Processabilidade	19
1.2. Aplicação de Compósitos Elastoméricos Condutores em Sensores	21
1.2.1. Medição de Pressão e Princípios Relacionados	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivo Geral.....	23
2.2. Objetivos Específicos	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. Preparação dos Compósitos	24
3.2. Reticulação.....	25
3.3. Caracterização	25
3.4. Construção do sensor de dígito-pressão	26
3.4.1. Sistema Condicionador de Sinal (circuito elétrico do sensor)	27
3.4.2. Sistema Mecânico.....	27
3.4.3. Calibração da Célula de Carga	28
3.4.4. Medidas de Condutividade Elétrica vs Pressão Dinâmica do Sensor Dígito- pressão	30
3.4.4.1. Procedimento Utilizado	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Caracterização do Elemento Sensor.....	32
4.1.1. Estabilidade Térmica	32
4.1.2. Condutividade Elétrica dc e Morfologia.....	36
4.1.3. Medidas de Tensão-deformação e Histerese.....	41
4.2. Funcionamento do Protótipo de Sensor Resistivo	45
4.2.1. Calibração da Célula de Carga	45
4.2.2. Medidas de Condutividade Elétrica vs Pressão Dinâmica.....	46
5. CONCLUSÕES	49
6. REFERÊNCIAS.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Técnicas clínicas para avaliação da dor: A) Palpação; B) Escala de classificação da dor ²⁴	10
2. Exemplos de diferentes estruturas poliméricas: A) Representação esquemática de uma cadeia polimérica protéica composta por cinco resíduos de aminoácidos ⁴⁸ , B) Reação de formação de ligação cruzada (reticulação) no poliuretano com um agente reticulante trifuncional ⁴⁹ , C) Representação esquemática da deslocalização de elétrons em uma molécula de um polímero condutor intrínseco (poliacetileno) ⁵⁰	12
3. Estrutura química do polipirrol não-dopado ³³	13
4. Estrutura química da PANI não dopada ³³	13
5. Estrutura química genérica do negro de fumo ¹⁰	14
6. Configurações moleculares esquemáticas de: A) polímero convencional e B) polímero com o processo de reticulação	16
7. Fórmula geral da borracha EPDM ¹⁰	16
8. Esquema de construção de sensor resistivo Tekscan Inc., EUA) ⁵⁴	19
9. Reação de reticulação entre a resina fenólica e a borracha de EPDM ³¹	22
10. Geometria e dimensões de amostras para ensaios de tensão-deformação e de histerese ³⁵	23
11. Circuito elétrico do sensor	24
12. A) Partes constituintes do sensor, B) Elemento sensor e sistema de medição de condutividade por suas pontas (contato elétrico), C) Protótipo de resistor resistivo para medição de dígito-pressão montado	25
13. Sistema montado para a calibração do protótipo de célula de carga (capacidade até 500 N)	26
14. Montagem do sistema para os ensaios de condutividade em relação a pressão aplicada	28
15. Análise térmica de EPDM (reticulado) e dos Eeonomer [®] puros	29
16. Análise térmica dos compósitos EPDM/ Eeonomer [®] (contendo 20 phr de aditivo)	31
17. Análise térmica de compósitos EPDM/ Eeonomer [®] a base de PANI (20 phr de aditivo)	32

18. Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da borracha de EPDM e dos diferentes tipos de Eeonomer [®] , A) EPDM, B) KPO, C) KPY20, D) KP3,5, E) KP20 e F) KP40	34
19. Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal de diferentes compósitos A) KPO, B).KPY20, C) KP3,5, D) KP20 (Eeonomer [®] contendo 5 phr de aditivos) e A') KPO, B') KPY20, C') KP3,5, D') KP20 (Eeonomer [®] contendo 15 phr de aditivo)	35
20. Condutividade elétrica específica em função da A) concentração de Eeonomer [®] nos compósitos e B) concentração de PANI nos aditivos (compósitos contendo 20 phr de aditivo)	36
21. Ensaios de tensão-deformação: A) tensão de resistência máxima e B) alongamento na ruptura para compósitos com diferentes composições	39
22. Histerese para compósitos com diferentes composições A) EPDM/KPO, B) EPDM/KPY20, C) EPDM/KP40	41
23. Gráficos relativos à regressão linear efetuada com os valores obtidos nos quatro ensaios de calibração da célula de carga: A) Etapa de colocação das massas sobre a célula de carga; B) Etapa de retirada das massas da célula de carga	43
24. Metodologia do uso do sensor durante a avaliação clínica de disfunção têmporo-mandibular	44
25. Resposta dinâmica do sensor e da célula de carga na simulação de diferentes velocidades de ensaio: A) velocidade rápida B) velocidade lenta	45

ÍNDICE DE TABELAS

1. Eeonomer [®] utilizados na fabricação dos compósitos juntamente com suas composições e valores de área superficial específica	21
2. Valores médios de tensão (mV) em função da massa (kg) posicionada sobre a célula de carga, durante o ensaio de calibração	42

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DBSA – Ácido dodecilbenzeno sulfônico

Eeonomer[®] – Aditivo a base de negro de fumo modificado com polímeros condutores intrínsecos

EPDM – terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno (ethylene propylene diene monomer)

I – Corrente elétrica (A)

KP – Negro de fumo modificado com polianilina

KPY – Negro de fumo modificado com polipirrol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NF – Negro de fumo

PANI – Polianilina

PCI – Polímeros condutores intrínsecos

phr – Parts per hundred resin

PPY – Polipirrol

SEBS – Copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Tg – Temperatura de transição vítrea (°C)

TGA – Análise Termogravimétrica

V – Voltagem (tensão elétrica) (V)

σ - Condutividade elétrica *dc* específica (S.cm⁻¹)

e - Espessura (cm)

RESUMO

Compósitos elastoméricos termicamente estáveis à base de borracha EPDM (terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno) e aditivo negro de fumo modificado com polímeros condutores intrínsecos (Eeonomer[®]) foram produzidos em solução e reticulados por moldagem à compressão. Estes aditivos representam uma nova classe de compostos condutivos termicamente estáveis fabricados via deposição “*in situ*” de PCI, como polianilina e polipirrol, nas partículas de negro de fumo. Análises termogravimétricas mostraram que estes compósitos são termicamente estáveis com perda de massa em, aproximadamente, 300 °C. A incorporação dos aditivos Eeonomer[®] facilitou o processamento dos compósitos, pois a presença dos PCI possibilitou uma melhor dispersão das partículas na matriz da borracha, conforme ilustra a análise morfológica. Estes materiais possuem ponto de percolação em torno de 5 a 10 phr, dependendo da formulação, e valores de condutividade elétrica dc por volta de 1×10^{-3} a 1×10^{-2} S. cm^{-1} , acima do ponto de percolação. Uma diminuição no efeito de reforço foi observado nos compósitos produzidos com aditivos contendo PCI em relação aos compósitos produzidos somente com negro de fumo. Os resultados obtidos neste estudo mostram a praticidade do método adotado em produzir compósitos eletricamente condutores, termicamente estáveis e com características elastoméricas, utilizados na fabricação de um protótipo de sensor de dígito-pressão. O protótipo é constituído de três partes: o elemento sensor, o sistema de aquisição de sinais e o sistema mecânico, conectados a um microcomputador para aquisição de dados.

Palavras-chave: compósitos, borracha de EPDM, polímeros condutores, elastômeros, sensor dígito-pressão.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estudo de Materiais Compósitos Condutores de Eletricidade

O uso de aditivos condutores tais como negro de fumo (NF), partículas metálicas, e fibras de carbono têm sido amplamente estudado com o intuito de proporcionar condutividade elétrica a sistemas poliméricos¹⁻⁴. Embora o negro de fumo seja tradicionalmente utilizado como agente de reforço em indústrias de fabricação de borracha⁵, uma quantidade considerável é aplicada na produção de compósitos poliméricos onde a condutividade elétrica é requerida, empregada em diversas aplicações tecnológicas, como em dispersão de cargas eletrostáticas⁶, interruptores de toque e proteção contra interferência eletromagnética^{5, 11}. Estes materiais visam aliar boas propriedades elétricas a propriedades mecânicas excelentes. Muitas borrachas são empregadas para a produção de tais compósitos, como as borrachas de silicone, nitrílica, butílica, natural e de EPDM (terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno). As borrachas são processadas por reticulação das cadeias moleculares, a fim de formar uma rede com propriedades semelhantes às de um elastômero. Este procedimento aumenta a força retrátil proporcionada por uma grande deformação, e reduz a quantidade de deformação permanente remanescente após remoção da força aplicada.

Entretanto, ainda existem muitas limitações nas tecnologias existentes na atualidade. Quando materiais particulados, tais como negro de fumo, são adicionados a sistemas poliméricos, um grande aumento na viscosidade do sistema é observado, o que dificulta o processamento a quente dos compósitos. Para a resolução deste problema é necessário otimizar a concentração de negro de fumo a ser adicionada à matriz polimérica, de modo que preservem as propriedades mecânicas do polímero e que ao mesmo tempo se proporcione o nível de condutividade desejado. Para os casos específicos onde uma matriz elastomérica é requerida, o aumento na viscosidade do fundido é um fator ainda mais significativo devido ao efeito de reforço proporcionado pelas partículas de negro de fumo, o qual resulta em um alto nível de interações físicas entre a carga e as moléculas da borracha⁸. Atualmente, o uso de polímeros condutores intrínsecos (PCI), tais como o polipirrol ou a polianilina, permite a fabricação de novos materiais capazes de proporcionar condutividade elétrica em compostos à base de borracha⁹⁻¹⁵.

Entretanto, a presença de um dopante (geralmente um ácido protônico) afeta a eficiência dos agentes de reticulação (como por ex. peróxidos, sistemas a base de enxofre e resinas fenólicas), reduzindo a densidade de rede do composto e, como consequência, as propriedades mecânicas e elétricas.

Para solucionar tais limitações, o presente estudo descreve uma metodologia para produzir compósitos condutores com propriedades elastoméricas e estabilidade térmica pela incorporação de uma nova classe de aditivos constituídos de negro de fumo modificado com polímeros condutores intrínsecos (referidos comercialmente como Eeonomer[®]) na matriz de borracha de EPDM. Os Eeonomer[®] representam uma nova classe de aditivos produzidos via deposição *in situ* de polianilina (PANI) ou polipirrol (PPY) nas partículas de negro de fumo¹⁶. A presença de PCI reduz a área superficial específica das partículas de negro de fumo, reduzindo em consequência as interações entre o negro de fumo e a matriz polimérica. Esta propriedade faz com que o uso de Eeonomer[®] seja mais vantajoso em termos de processamento de compósitos, quando comparado ao uso de negro de fumo, devido à redução na viscosidade da mistura durante o processamento pela presença de PCI na mistura.

A motivação na realização da presente pesquisa surgiu da necessidade da realização de um estudo multidisciplinar, entre profissionais das áreas de química, engenharia de materiais, medicina (fisiatria) e fisioterapia, que tivesse por finalidade a construção de um protótipo de sensor de pressão eficiente. Uma das técnicas de avaliação clínica mais empregadas por profissionais da área da saúde é a dígito-pressão, a qual consiste em pressionar com a ponta dos dedos determinados pontos anatômicos no paciente¹⁷⁻¹⁹ (Fig. 1A). Esta técnica permite mapear áreas dolorosas, identificar pontos-gatilho, flacidez, contraturas, limitações da movimentação articular e das estruturas osteoarticulares²⁰⁻²³. Em geral, é empregada em protocolos para diagnóstico de disfunção têmporo-mandibular, lesões pós-traumáticas, doenças inflamatórias (epicondilites, tendinites) e reumáticas (fibromialgia, síndrome de dor miofascial). A técnica requer a participação do paciente que deve informar verbal ou fisicamente ao examinador que a palpação está provocando dor²⁴ (Fig. 1).

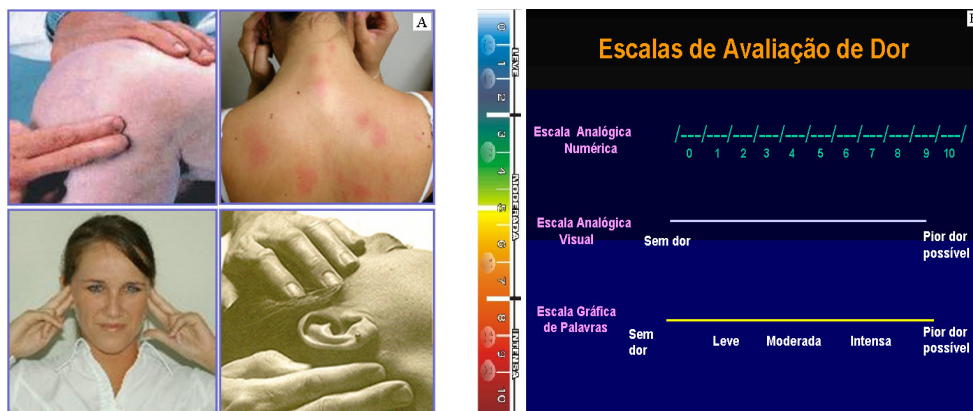


Figura 1. Técnicas clínicas para avaliação da dor: A) Palpação; B) Escala de classificação da dor²⁴.

No entanto, não é possível através deste protocolo, monitorar a pressão que o examinador aplica ao ponto anatômico durante o procedimento, o que implica muitas vezes em falta de reprodutibilidade na avaliação, e na impossibilidade de comparar avaliações realizadas por diferentes examinadores, levando muitas vezes a erros de diagnóstico. A ausência de protocolos padronizados impossibilita a discussão inter-examinadores, além da subjetividade na determinação da evolução do paciente. Tendo em vista estas limitações, o presente estudo teve por intuito a construção de um protótipo de sensor resistivo com design específico e com propriedades eletromecânicas apropriadas para medição quantitativa da dígito-pressão, utilizada no diagnóstico e avaliação de doenças geradoras de dor crônica e localizada.

Os estudos para a produção de um sensor de dígito-pressão com aplicabilidade biomédica foram realizados com a colaboração do Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (Prof. Valdir Soldi - Departamento de Química – UFSC); Laboratório de Instrumentação (Prof. Susana C. Domenech e Prof. Noé Gomes Borges Jr - Centro de Educação Física e Fisioterapia – UDESC), Grupo de Polímeros (Prof. Valtencir Zucolotto, Instituto de Física, Fisioterapia e Desportos – USP São Carlos) e Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos (Prof. Luiz H. C. Mattoso). Embora os sensores para medição de pressão com aplicação da área da saúde sejam disponíveis comercialmente, estes apresentam uma série de limitações, tais como complexidade operacional, pouca exatidão, inabilidade em reproduzir as variações de pressão a baixas frequências, corrosão de circuito-base, propriedade mecânicas e elétricas pobres do circuito-sensor, aliadas ao curto tempo de vida útil e alto custo. A estratégia desta pesquisa para solucionar as limitações encontradas em sensores comerciais foi o

desenvolvimento de materiais alternativos para a produção de sensores de pressão segundo o princípio resistivo. O “elemento sensor” consistiu de um compósito elastomérico condutor baseado em borracha de EPDM e aditivos de negro de fumo modificados com PCI.

Neste trabalho são abordados os detalhes experimentais de produção e caracterização das diferentes partes do protótipo de sensor. Compósitos de EPDM/Economer[®] com diferentes concentrações de Economer[®] foram produzidos em solução e reticulados por moldagem por compressão. Foram investigados a estabilidade térmica, o comportamento mecânico e elétrico, assim como a morfologia dos materiais obtidos em função do tipo e a concentração dos Economer[®] empregados. Não são discutidos os detalhes da fabricação do sistema de aquisição de dados (*hardware e/ou software*), devido a estarem em fase de finalização e patenteamento.

1.1.1. Polímeros condutores intrínsecos (PCI)

Polímeros são compostos químicos macromoleculares, porém seu alto peso molecular é originado pela repetição de segmentos ao longo da cadeia. Do nome, *poli* significa muitos e *mero* significa partes⁴⁷. O número de unidades repetitivas numa molécula polimérica é chamado de grau de polimerização da mesma. Estas moléculas estão presentes desde constituintes de organismos vivos (proteínas, taninos) até mesmo em um vasto campo de aplicação tecnológica, como, por exemplo, fármacos, plásticos, equipamentos eletro-eletrônicos, borrachas e inúmeras outras áreas.

As moléculas poliméricas possuem características intrínsecas dependendo de suas estruturas, funcionalizadas ou não, que podem conferir às mesmas diversas aplicações (Figura 2). Por exemplo, existem polímeros com características fotoluminescentes; com grupamentos fenólicos que podem ser utilizados para efetuar a formação de ligações cruzadas com outros compostos; naturais (também chamados biodegradáveis) e aqueles capazes de conduzir corrente elétrica, os quais possuem como principal característica estrutural a presença de duplas ligações conjugadas, ao longo da cadeia molecular.

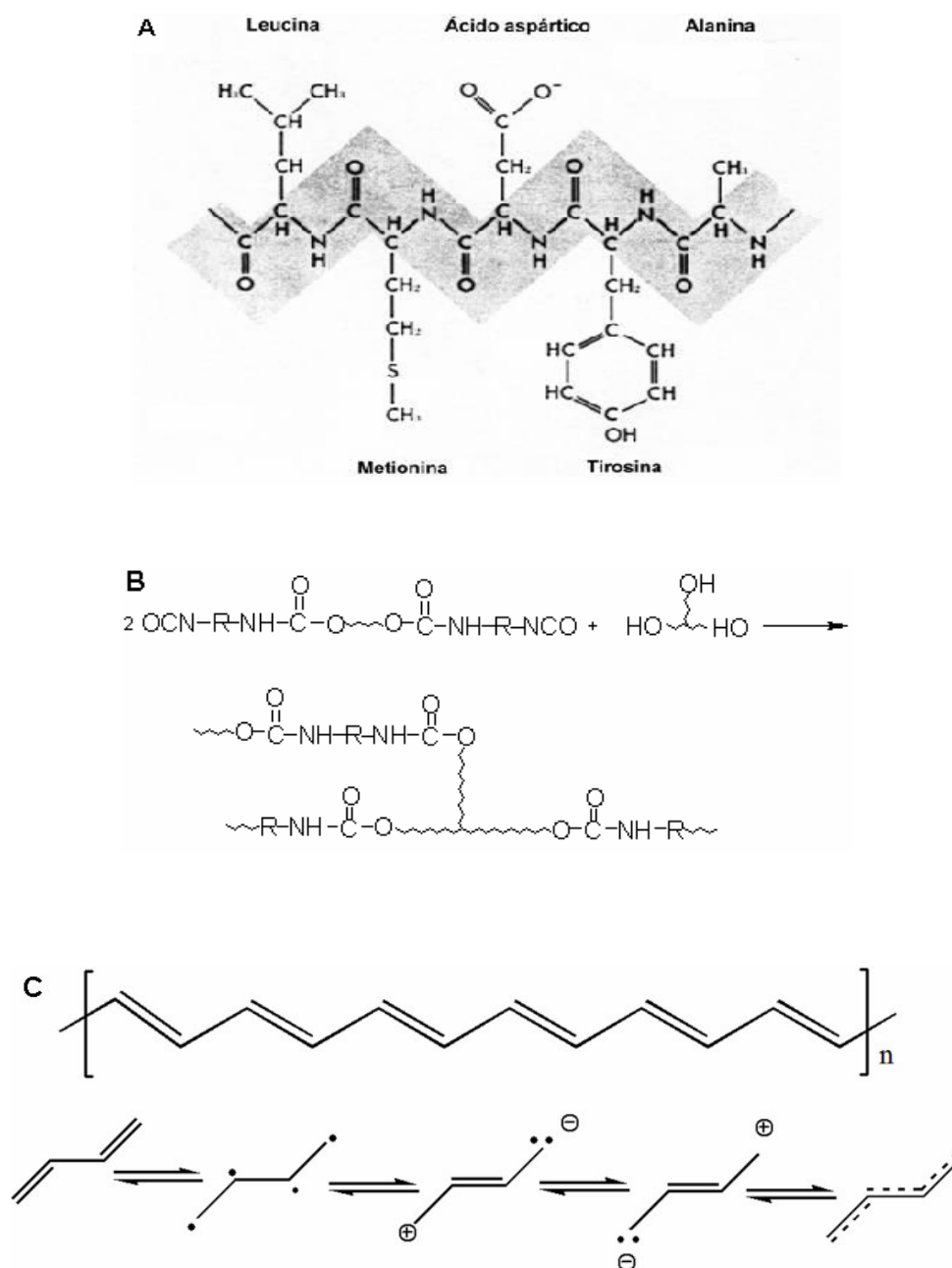


Figura 2. Exemplos de diferentes estruturas poliméricas: A) Representação esquemática de uma cadeia polimérica protéica composta por cinco resíduos de aminoácidos⁴⁸, B) Reação de formação de ligação cruzada (reticulação) no poliuretano com um agente reticulante trifuncional⁴⁹, C) Representação esquemática da deslocalização de elétrons em uma molécula de um polímero condutor intrínseco (poliacetileno)⁵⁰.

Dentre os polímeros condutores intrínsecos estudados atualmente, alguns têm se destacado pela facilidade de síntese e pela estabilidade térmica e química no estado dopado. Como exemplo, pode-se citar o polipirrol (PPY) e a polianilina (PANI).

Quando dopados com ácidos protônicos funcionalizados, estes polímeros podem manter-se termicamente estáveis até temperaturas usualmente empregadas no processamento de polímeros convencionais (em torno de 200-300°C). Acima desta faixa de temperaturas pode ocorrer perda de suas propriedades elétricas.

Geralmente o PPY é produzido por polimerização eletroquímica¹⁰, sendo que o mesmo é dissolvido em um solvente apropriado na presença de um eletrólito, onde o polímero formado é depositado na superfície do ânodo. A polimerização eletroquímica do PPY pode ser realizada potenciostaticamente (a tensão constante), galvanostaticamente (a corrente constante) ou por voltametria cíclica¹¹. O PPY pode ser obtido diretamente na sua forma dopada (condutora) quando utilizados eletrólitos adequados. Este polímero também pode ser obtido via polimerização química¹⁰, na presença de um agente oxidante, como por exemplo, o FeCl₃.

A Figura 3 mostra a estrutura química do PPY.

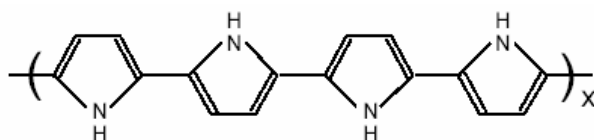


Figura 3. Estrutura química geral do polipirrol não-dopado³³.

A polianilina (PANI) e seus derivados¹⁰ apresentam monômeros com baixo custo. A polimerização pode ser efetuada pela oxidação de seus respectivos monômeros por um agente oxidante (síntese química), ou pela oxidação eletroquímica dos monômeros em solução (síntese eletroquímica). A Figura 4 ilustra a estrutura química da PANI não-dopada, onde “y” corresponde à fração de unidades repetitivas reduzidas e “1-y” à fração de unidades repetitivas oxidadas. A fase mais condutora, o sal de esmeraldina possui y = 0,5.

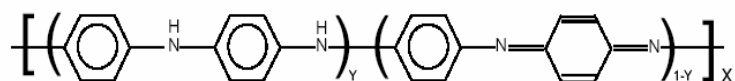


Figura 4. Estrutura química da PANI não dopada³³.

1.1.2. Aditivos Condutores

1.1.2.1. Negro de Fumo

O negro de fumo é um aditivo condutor utilizado na preparação de compósitos poliméricos condutores de eletricidade e polímeros condutores extrínsecos, devido à sua capacidade de conduzir eletricidade. Estruturalmente, difere química e fisicamente de uma forma mais pura de carbono, como o diamante ou grafite. Por ser um composto sólido, o negro de fumo apresenta como mais importante característica o pequeno tamanho de partícula (de nm a μm), apresentando área superficial específica na faixa de $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ até $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O teor de carbono pode variar de 83 % a 99 %, sendo os outros elementos complementares mais comuns o oxigênio, o hidrogênio e em menor quantidade o enxofre³³. A Figura 5 ilustra a provável estrutura química genérica para o NF.

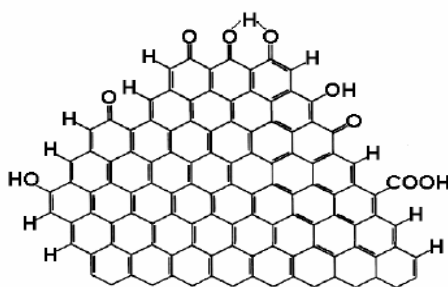


Figura 5. Estrutura química genérica do negro de fumo¹⁴.

1.1.2.2. Composto Condutivo Eeonomer®

Com o intuito de otimizar as propriedades mecânicas paralelamente às propriedades elétricas de polímeros convencionais desenvolveu-se uma nova classe de aditivos condutores produzidos a base de negro de fumo e polímeros condutores intrínsecos (Eeonomer[®], fabricados pela Eeonix Co – EUA). A adição destes compostos condutivos influencia em menor escala as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos devido à diminuição da viscosidade do fundido pela presença dos PCI, permitindo o processamento por fusão destes compósitos a temperaturas mais baixas.

1.1.3. Blendas e Compósitos de Polímeros Condutores

Blendas poliméricas são materiais oriundos da mistura de dois ou mais

polímeros que não contêm um alto grau de ligações primárias entre as moléculas de seus constituintes³³. Estas podem ser obtidas por meio de soluções utilizando-se um solvente comum aos polímeros componentes da blenda, ou por fusão em um misturador mecânico.

A fabricação de blends poliméricas condutoras que possuem como componentes polímeros condutores, como por exemplo, polipirrol ou polianilina é bastante limitada devido à baixa condutividade destes polímeros, quando comparada à do NF. Assim, a deposição *in situ* de PCI em partículas de NF mostra-se uma alternativa para a produção adequada de materiais compósitos com a condutividade elétrica requerida ao sistema sem comprometer a etapa de processamento.

Desta forma, o principal objetivo na fabricação de blends poliméricas é a união das propriedades individuais de seus componentes. Neste contexto, a fabricação de compósitos visa conciliar as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros convencionais com as propriedades de condução elétrica dos polímeros condutores intrínsecos e do NF.

1.1.4. Borracha de EPDM

Elastômeros são polímeros de longas cadeias com numerosas ligações cruzadas ao longo da cadeia principal, atraídas por forças de interação fracas. As ligações cruzadas podem ser obtidas pela ação de agentes de reticulação, como enxofre, peróxidos ou resinas fenólicas, em polímeros convencionais pelo processo de reticulação (também denominado vulcanização ou *crosslinking*) (Fig. 6). Estas ligações são mais fortes que as de um polímero convencional, e atribuem a característica de flexibilidade, sendo que quando aquecido ou resfriado, as cadeias deste polímero deslizam-se umas sobre as outras, conferindo uma maior mobilidade, em um processo reversível capaz de ser expandido ou contraído facilmente pela aplicação de uma força externa²⁵.

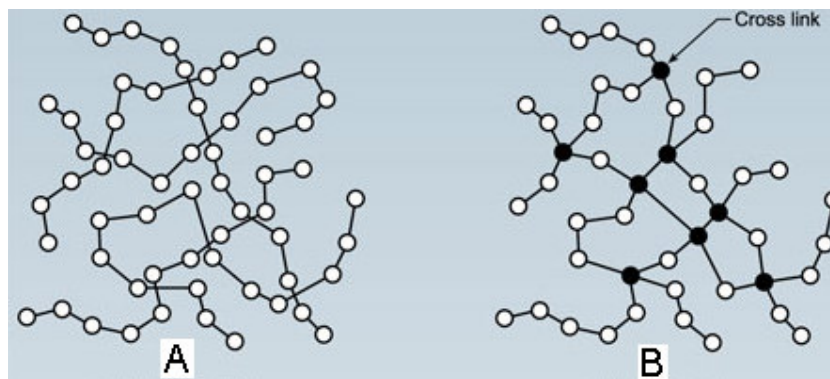


Figura 6. Configurações moleculares esquemáticas de: A) polímero convencional e B) polímero com o processo de reticulação.

A borracha de EPDM é um terpolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno, amplamente utilizada na obtenção de elastômeros (Figura 7). A principal propriedade do EPDM é a resistência à degradação pelo calor, luz e álcalis. Este polímero estatístico possui carga de ruptura muito baixa em seu estado natural, a qual somente é obtida com a adição de cargas reforçantes tais como negro de fumo, caolim, dentre outros. Desta forma, o EPDM aceita níveis de diluição praticamente impossíveis em outros elastômeros. Possui Tg em, aproximadamente -42 °C. Sendo uma borracha insaturada, o EPDM pode ser reticulado com os sistemas convencionais, como enxofre e aceleradores²⁶.

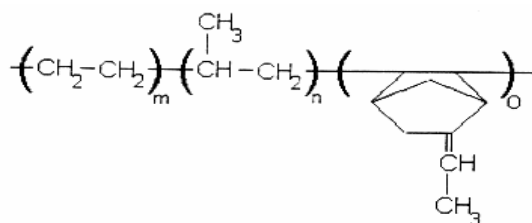


Figura 7. Fórmula geral da borracha EPDM¹⁰.

1.1.5. Processabilidade

Polímeros convencionais possuem a vantagem de serem facilmente processados na fabricação de artefatos de formas e tamanhos diferentes, o que os torna amplamente úteis em aplicações tecnológicas. Para isto, são necessários materiais que possam ser solubilizados e/ou fundidos e que sejam termicamente estáveis.

As características de infusibilidade e a instabilidade térmica dos polímeros condutores levaram nas últimas décadas ao estudo de métodos que viabilizassem o processamento destes materiais, como a aditivação com estabilizantes poliméricos e

materiais particulados, tais como o negro de fumo. Assim, são produzidos sistemas formados pela mistura ou combinação de dois ou mais macroconstituintes (diferentes em forma e/ou composição química) e que sejam essencialmente insolúveis entre si. Estes sistemas são denominados de materiais compósitos³³.

Zucolotto *et.al.*³³ relatam em seus estudos a ampla utilização do negro de fumo como material condutor na produção de blendas e compósitos poliméricos processados a quente, com a finalidade de alcançar a condutividade elétrica. Este fato pode estar relacionado à maior estabilidade térmica do negro de fumo em relação aos polímeros condutores atuais, cujo emprego em compósitos condutores tem ocorrido essencialmente por meio de métodos via solução ou polimerização *in situ*.

Conforme descrito por estes autores³³:

“Quando partículas condutivas são adicionadas em plásticos, a resistividade (ou a condutividade) do compósito muda consideravelmente, dependendo da fração em volume da carga adicionada. Inicialmente, a condutividade é insensível ao carregamento, mas aumenta drasticamente quando se atinge uma determinada concentração de carga na matriz, ou seja, a um dado volume crítico de cargas incorporadas, ocorrerá um salto abrupto na condutividade do material. Esta concentração crítica é conhecida como **limite de percolação** e deve ser a mais baixa possível, de forma a preservar as propriedades mecânicas da matriz polimérica, não interferir no processamento e diminuir o custo do compósito final.”

A relação entre as energias superficiais da matriz e da carga condutiva com a concentração crítica necessária para percolação torna-se essencial para a otimização dos resultados. Em outras palavras, quanto maior a afinidade da matriz polimérica com o negro de fumo, mais deste será necessário para alcançar o salto na condutividade, pois a formação de caminhos condutores ocorrerá quando a matriz não for capaz de dispersar o NF, formando-se coesões NF/NF. Desta forma, pode-se dizer que quanto maior for a área superficial específica do NF, mais baixo será o limite de percolação.

A literatura relata que uma possível maneira de se obter baixos limites de percolação seria aumentando-se o caráter heterofásico da matriz polimérica^{42, 43}. Desta forma, são formadas interfaces entre uma fase e outra na matriz polimérica. Assim, a otimização do processamento destes materiais, como durante a etapa de mistura em reômetros ou na etapa de prensagem dos filmes, ocorre quando a carga (por exemplo, NF) localiza-se preferencialmente em uma das fases (de maior afinidade) ou mesmo na interface entre uma fase e outra, o que favorece muito a obtenção de baixos valores de

percolação.

1.2. Aplicação de Compósitos Elastoméricos Condutores em Sensores

1.2.1. Medição de Pressão e Princípios Relacionados

Na área da saúde, para medição da pressão sobre superfícies os princípios de medida mais empregados são os óticos, piezoelétricos, piezoresistivos, capacitivos e resistivos. A aplicação tecnológica empregada no presente trabalho, baseia-se no sistema resistivo, cujas características principais serão abordadas a seguir.

Os sistemas de pressão resistivos são baseados na variação da resistência elétrica de uma material quando submetido a uma certa pressão. Quanto maior a pressão aplicada, menor a resistência elétrica mensurada. A desvantagem desta técnica é a perda das propriedades originais do material sensor com o uso.

Vários trabalhos de pesquisa citam a utilização de sensores resistivos na área da saúde. Stokes *et. al.*⁵¹, em 1974, construíram 12 trilhas sensoras de 911 x 400) mm paralelas, registrando os sinais com 12 amplificadores para investigar a distribuição de pressão ao caminhar em pacientes diabéticos com *Hallux Valgus* e pacientes saudáveis. Hutton *et. al.*⁵², em 1981, investigaram a distribuição de pressão em pacientes descalços através de uma placa de (12,5 x 25,0) cm com 128 sensores com configuração em trilhas. Em 1985, Soames⁵³ estudou 32 indivíduos nos quais 15 trilhas foram fixadas em diferentes regiões anatômicas do pé, medindo a distribuição de pressão ao caminhar descalço e com calçados. O autor descreveu valores de 800 kPa para mulheres na área do calcâneo, encontrando correlações positivas entre picos de pressão no lado lateral do pé e peso corporal.

O sistema de sensores resistivos comercial mais conhecido é o TEKSCAN⁵⁴ (Tekscan Inc, EUA), podendo consistir de simples sensores discretos a sistemas altamente complexos com de 100.000 pontos sensores. Para sua construção utilizam-se trilhas horizontais e verticais eletricamente condutoras (circuito-base), geralmente constituídas de partículas de prata coloidal depositadas sobre um substrato de poliéster flexível por um processo semelhante à serigrafia. O espaçamento entre as trilhas varia de acordo com a aplicação do sensor e pode chegar a 0,5 mm. As trilhas do circuito-base são separadas com um material que varia sua resistência elétrica com a força aplicada (por ex., partículas de negro de fumo), e cada interseção torna-se um sensor de

força ou célula de carga. Um esquema de construção do sensor é mostrado na Figura 8. Eletronicamente, mede-se a variação na resistência elétrica em cada ponto da célula de carga para determinar a magnitude, características temporais e localização de forças na superfície. Estes sistemas possuem baixa espessura (aproximadamente 0,1 mm), são flexíveis e podem medir pressões em uma escala de 15 kPa a 175 MPa.

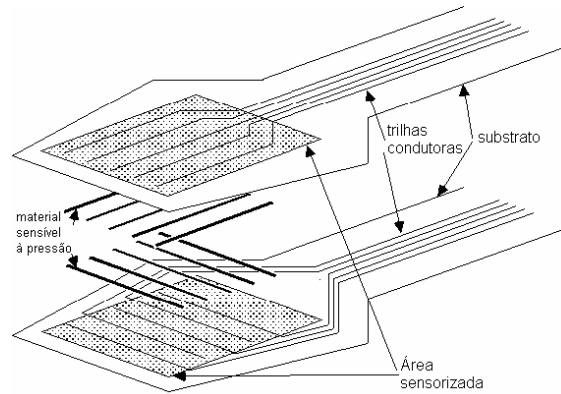


Figura 8. Esquema de construção de sensor resistivo Tekscan Inc., EUA)⁵⁴

Os sensores resistivos podem ter configurações de *matriz* ou de *sensores discretos*. As matrizes podem ter tamanho mínimo de 0,140 mm². O modelo F-Scan[®] (Fig. 8) consiste de palmilhas que permitem avaliar pressões dinâmicas durante a marcha sobre toda a área do pé. Possuem 960 pontos sensores individuais por pé (4 sensores.cm⁻²) permitindo a modificação do sensor para que se ajuste a qualquer tamanho de pé (adultos ou infantis). Outras características incluem a frequência de medição de 165 Hz e uma escala dinâmica de 1 Psi a 150 Psi.

Os sensores resistivos encontram aplicação na indústria (testes de materiais, projetos de calçados esportivos, projeto de pneus) e odontologia (quantificação de forças de mordida). Dentre as aplicações na medicina, encontram-se a podobarografia, medição de distribuição de pressão vascular, determinação eficácia de ortóticos, avaliação biomecânica de disfunções do pé (diabetes, artrite, assimetrias na marcha, carregamento de peso pós-cirurgia, tempo de transferência de peso) e avaliação do desempenho pré e pós-operatório, bem como a dígito-pressão.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Produzir e caracterizar materiais compósitos elastoméricos a base de borracha de EPDM e negro de fumo modificado com polímeros condutores intrínsecos, a serem utilizados na construção de um protótipo de sensor de dígito-pressão capaz de medir a pressão utilizada na avaliação quantitativa da pressão necessária para atingir o limiar de dor.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir o “elemento sensor” (compósitos elastoméricos condutores) resistivo através de mistura em solução e reticulação por moldagem por compressão a quente.
- Otimizar a composição dos compósitos
- Caracterizar os compósitos produzidos através de microscopia eletrônica de varredura, medidas de condutividade elétrica dc , análise termogravimétrica e ensaios mecânicos de tensão-deformação e histerese.
- Auxiliar na construção um protótipo de sensor de dígito-pressão: elemento sensor, sistema mecânico e sistema de aquisição de sinais.
- Testar a resposta eletro-mecânica do sensor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação dos Compósitos

Aditivos de negro de fumo modificado com polímeros condutores (Eeonomer[®])^{16, 27}, foram produzidos por Eeonix[®] Co. (EUA) via polimerização “*in situ*” de polianilina (PANI) ou polipirrol (PPY) nas partículas de negro de fumo. A Tabela 1²⁸⁻²⁹ ilustra as características dos Eeonomer[®] utilizados neste trabalho. O aditivo KPO não contém PCI em sua formulação. Aditivos contendo a abreviação KP correspondem às partículas de negro de fumo recobertas com polianilina, e aqueles com a abreviação KPY indicam que as partículas de negro de fumo estão recobertas com polipirrol. Os números que acompanham as designações dos Eeonomers[®] correspondem à concentração de polímero condutor (porcentagem em peso - %_{p/p}) depositado sobre o NF. Todos os PCI sintetizados foram dopados com ácidos orgânicos sulfônicos.

Tabela 1. Eeonomer[®] utilizados na fabricação dos compósitos juntamente com suas composições e valores de área superficial específica²¹⁻²⁹.

Eeonomer [®]	Tipo de PCI /% _{p/p} de PCI no Eeonomer [®]	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)
KPO	-	1400
KP3,5	PANI/3,5	**
KP10	PANI/10	700
KP20	PANI/20	570
KP40	PANI/40	400
KPY20	PPY/20	390

** valor não fornecido pelo fabricante.

A borracha de EPDM (terpolímero de etileno-co-propileno-co-5-etilideno-2-norborneno contendo 70.0 %_{p/p} etileno, 25.4 %_{p/p} propileno, 4.6 %_{p/p} etilideno norborneno) (Fig. 5).

A resina fenólica foi usada como agente de reticulação. Este reagente possui ponto de fusão em (58-65) °C e densidade de 1.1 g.cm⁻³ (a 20 °C):

Os compósitos de EPDM/Eeonomer[®] foram produzidos como segue: a borracha EPDM primeiramente foi dissolvida em solvente clorado sob agitação mecânica. O componente Eeonomer[®] foi adicionado à mistura em agitação. Finalmente, uma solução contendo o agente de reticulação foi adicionada. O produto final foi transferido para uma placa de Petri, levado para secagem numa capela de exaustão. Amostras de diferentes tipos de Eeonomer[®] foram obtidos por este método.

3.2. Reticulação

Os compósitos poliméricos foram reticulados em uma máquina por moldagem por compressão a quente. Este método permitiu a fabricação de filmes compósitos de boa qualidade. Os parâmetros de reticulação foram determinados por medidas reológicas preliminares. A reação de reticulação³¹ ocorre entre os grupos finais metil-quinona da resina fenólica e os carbonos das duplas ligações presentes na cadeia principal da borracha de EPDM, de acordo com a reação demonstrada na Figura 9.

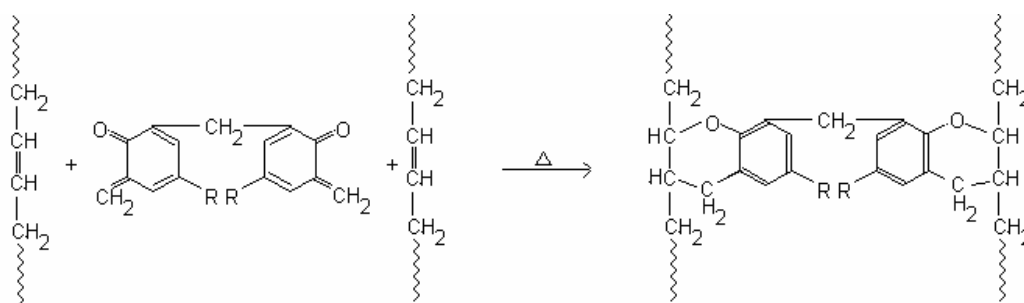


Figura 9. Reação de reticulação entre a resina fenólica e a borracha de EPDM³¹.

3.3. Caracterização

A estabilidade térmica dos componentes puros e dos compósitos poliméricos foi observada por análise termogravimétrica (TGA) em um TGA-50 (Shimadzu), sob fluxo de N₂ a 20°C.min⁻¹. Os parâmetros termogravimétricos foram determinados com o uso de programa computacional TGA-50.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas a (23±1) °C com a técnica do método de quatro pontas³²⁻³³. A corrente foi aplicada utilizando-se uma fonte de corrente programável (Modelo 224, Keithley), e a voltagem foi medida em um

eletrômetro (Modelo 617, Keithley). A condutividade elétrica específica dc foi calculada pela fórmula expressa na Equação 1.

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V \pi e} \quad (1)$$

onde: σ é a condutividade elétrica específica dc ($S.cm^{-1}$); e é a espessura da amostra (cm); I corresponde a corrente aplicada (A) e V é a voltagem medida (V).

A morfologia da borracha e dos compósitos foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Modelo XL30, Phillips). Para a análise da seção transversal, amostras de 1000 μm de espessura foram fraturadas após imersão em N_2 líquido.

O comportamento de tensão de resistência máxima e histerese dos compósitos foi avaliado em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos (Modelo DL 2000, EMIC). Os testes foram conduzidos no modo de tensão, a uma taxa de deformação de 3.33 mm.s^{-1} a $23 (\pm 1) ^\circ C$. As amostras foram prensadas a uma espessura de 500 μm . A seguir, as amostras foram cortadas com um dispositivo S3, que permite obter amostras com as dimensões indicadas na Figura 10. Medidas de tensão-deformação foram realizadas com sete amostras de cada composição de acordo com o método padrão³⁴ e os ensaios de histerese, com três amostras de cada composição, segundo especificações normatizadas³⁵.

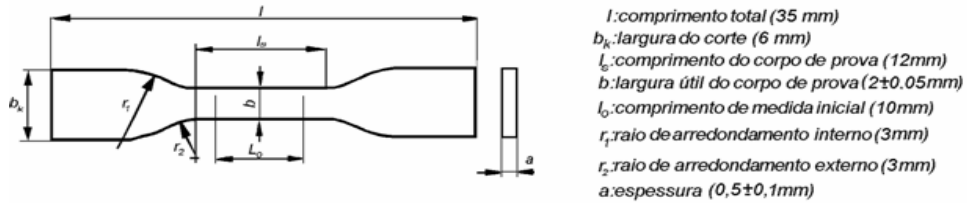


Figura 10. Geometria e dimensões de amostras para ensaios de tensão-deformação e de histerese³⁵.

3.4. Construção do sensor de dígito-pressão

Nesta etapa projetou-se um protótipo de sensor, seguindo o princípio resistivo, o qual é constituído das seguintes partes:

- (1) Elemento sensor (compósitos produzidos a base da borracha de EPDM e Eeonomer[®])

- (2) Sistema condicionador de sinal (circuito elétrico)
- (3) Sistema mecânico (construído com peças em alumínio e nylon[®])

3.4.1. Sistema Condicionador de Sinal (circuito elétrico do sensor)

O sistema condicionador de sinal consistiu de um amplificador transistorizado na configuração emissor comum, conforme ilustrado na Figura 11.

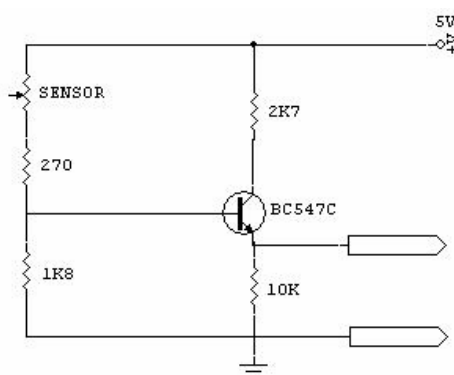


Figura 11. Circuito elétrico do sensor.

3.4.2. Sistema Mecânico

O sistema mecânico é responsável pela reprodução da pressão aplicada na ponteira do protótipo, conferindo também a proteção e estabilidade das estruturas presentes (elemento sensor e circuito elétrico).

A estrutura do protótipo é constituída de duas partes principais: a *ponteira* e a *base*. A ponteira é retrátil e apresenta formato arredondado simulando a área pressionada pelo coxim do polegar. A base, por sua vez, assemelha-se ao formato de uma caneta, o que permite ao examinador um posicionamento manual adequado para medição através do encaixe em forma de pinça entre os dedos polegar, indicador e apoio do dedo médio. Na Fig. 12 são mostradas as diferentes partes constituintes do sensor.

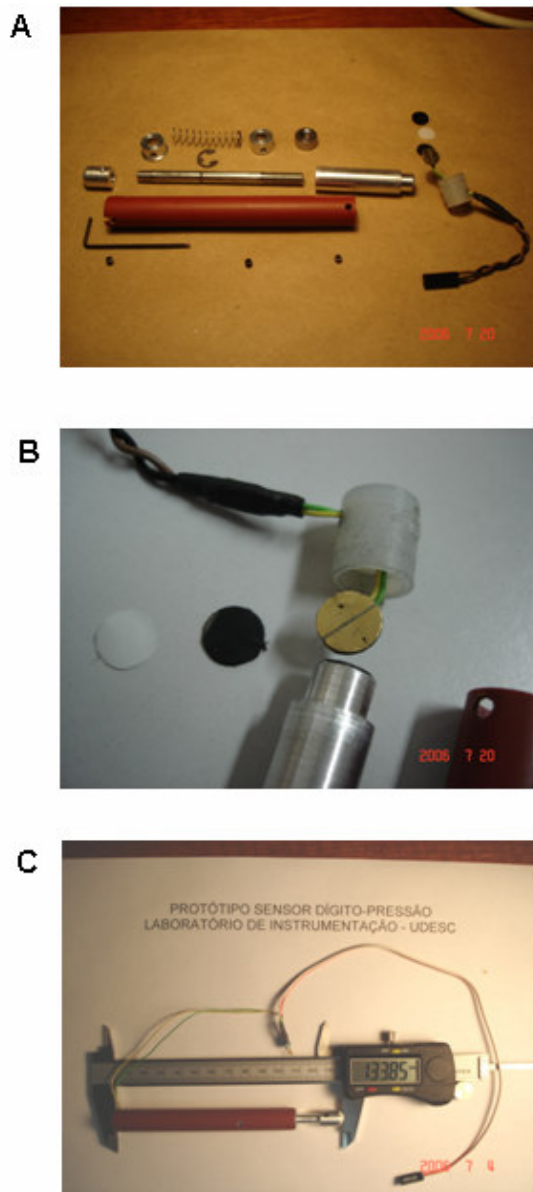


Figura 12. A) Partes constituintes do sensor, B) Elemento sensor e sistema de medição de condutividade por suas pontas (contato elétrico), C) Protótipo de resistor resistivo para medição de dígito-pressão montado.

3.4.3. Calibração da Célula de Carga

Para a calibração do sistema foram utilizados os seguintes acessórios/equipamentos (Fig. 13):

- 1) Seis anilhas (pesos de ferro) com massas de 1,175 kg; 1,163 kg; 1,207 kg; 1,145 kg; 3,18 kg e 5,000 kg.
- 2) Balança de precisão (Filizola), modelo PL 180, limite de carga em 180,000 kg
- 3) Placa de aquisição de dados (PCMCIA PC – CARD – DAS 16/16 – AO – *Computer*

Board) com conversor analógico digital de 16 bits de resolução e tensão de entrada bipolar de $\pm 10\text{ V}$ a $\pm 1,25\text{ V}$. Taxa de aquisição de 100 kHz.

4) Condicionador de sinal montado com o circuito integrado INA 114

5) Célula de carga com capacidade de 490 N

6) Máquina Universal de Ensaio Mecânicos (EMIC Modelo DL 3000)

7) Computador Pentium DELL 510, software SAD 32[®]

8) Termo-higrômetro (Minipa modelo MT-241) para medição da temperatura e umidade ambiente.

O processo de calibração foi realizado em uma escala de força com variação de 0 N a 128 N, com incrementos utilizando “pesos” com massas pré-determinadas.

Inicialmente a massa de cada “peso” foi determinada por meio da balança de precisão e devidamente registrada, mantendo a temperatura ambiente entre 23 °C e 25 °C, para que a variação desta não produzisse diferença no sinal elétrico proveniente dos extensômetros.

A célula de carga permaneceu fixa à máquina de ensaios mecânicos e recebeu um suporte metálico para posicionamento dos “pesos”. Com o sistema de aquisição devidamente instalado, os “pesos” foram adicionados um a um, respeitando um tempo de estabilização e leitura, até o valor desejado, sendo retirados no mesmo processo, gradativamente até zerar.



Figura 13. Sistema montado para a calibração do protótipo de célula de carga (capacidade até 500 N).

Foram realizados quatro ensaios com a medição da voltagem gerada na célula de carga para cada valor de massa (“pesos”) colocados sobre a mesma, visando a obtenção de parâmetros de calibração do equipamento. Cada ensaio foi realizado num intervalo de tempo de 25 s (5 s iniciais com a colocação de massa, 15 s de coleta de

dados após a colocação da massa sobre a célula de carga e 5 s após a retirada da massa). Para a calibração foram construídos gráficos que relacionam a carga aplicada com a voltagem (gerada pela célula de carga) e registrado no computador. A relação entre os valores foi utilizada para o cálculo do coeficiente de calibração, através de regressão linear e obtenção do coeficiente de regressão linear (R^2).

3.4.4. Medidas de Condutividade Elétrica vs Pressão Dinâmica do Sensor Dígitopressão

Para as medidas de condutividade elétrica vs pressão dinâmica do sensor, foram utilizados os seguintes acessórios/equipamentos:

- 1) Placa de aquisição de dados (PCMCIA PC – CARD – DAS 16/16 0 AO – *Computer Boards*®) com conversor analógico digital de 16 bits de resolução e tensão de entrada bipolar de ± 10 V a $\pm 1,25$ V. Taxa de aquisição de 100 kHz
- 2) Condicionador de sinal montado com o circuito integrado INA 114
- 3) Célula de carga com capacidade de 500 N (para aquisição do sinal do sensor)
- 4) Célula de carga com capacidade de 5.000 N (para aquisição do sinal de força aplicado ao sensor)
- 5) Máquina Universal de Ensaio Mecânicos (EMIC Modelo DL 3000)
- 6) Computador Pentium DELL 510, software SAD 32®
- 7) Termo-higrômetro (Minipa Modelo MT-241) para medição de temperatura e umidade ambiente.

3.4.4.1. Procedimento Utilizado

Para a realização das medidas de condutividade elétrica em relação à pressão dinâmica aplicada, o protótipo foi posicionado na Máquina Universal de Ensaio Mecânicos em um suporte apropriado, conforme ilustrado na Figura 14.

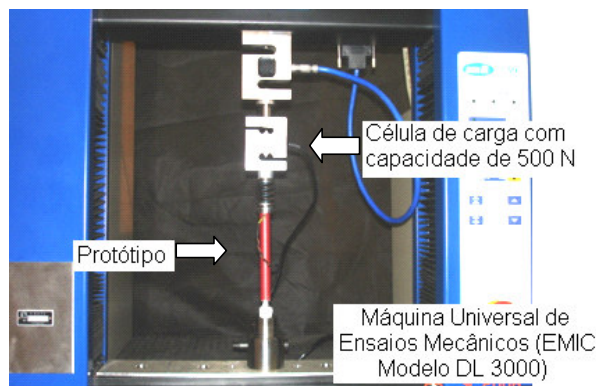


Figura 14. Montagem do sistema para os ensaios de condutividade em relação a pressão aplicada.

Cada ensaio foi constituído de seis ciclos de compressão/descompressão a velocidade constante, começando de 0 (zero) N até um máximo de 117,6 N, retornando a 0 N. O valor máximo de força foi escolhido em função da aplicação clínica do sensor ocorrer dentro desta escala de força. Os ensaios foram conduzidos a uma temperatura de 22,8 °C e umidade relativa do ar de 70 %.

Foram testadas diferentes velocidades de ensaio (de 3,13 mm.min⁻¹ a 5000,00 mm.min⁻¹). Dois sinais foram adquiridos simultaneamente e em tempo real: (1) referente à força aplicada sobre o sensor e (2) voltagem medida do protótipo de sensor durante os ensaios cíclicos.

A captação dos sinais referente ao equipamento procedeu-se da seguinte forma: uma tensão de 5 V alimentou o circuito condicionador de sinal, no qual mede-se a tensão produzida no elemento sensor durante a variação de pressão. Este sinal é adquirido pela placa de aquisição. Os dados relacionados aos dois sinais são registrados (em mV) por meio do software de aquisição de dados (SAD 32[®] desenvolvido pelo Laboratório de Medições Mecânicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul). O sistema de aquisição SAD 32[®] possibilita que os dados sejam adquiridos, armazenados e processados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Elemento Sensor

4.1.1. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos componentes puros e dos compósitos foi analisada por termogravimetria com o intuito de avaliar a influência da reação de reticulação bem como a natureza e a concentração dos Eeonomer[®] empregados na estabilidade térmica dos compósitos. É fundamental a compreensão da estabilidade térmica considerando as possíveis aplicações de tais materiais. A Figura 15 mostra as curvas termogravimétricas dos componentes puros: borracha EPDM (reticulada) e alguns Eeonomer[®].

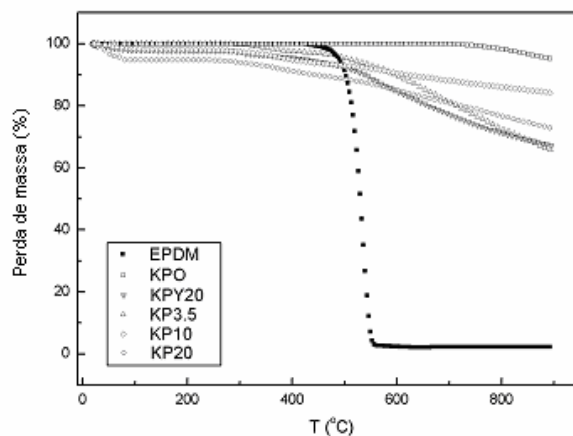


Figura 15. Análise térmica de EPDM (reticulado) e dos Eeonomer[®] puros (ver especificação dos componentes na Tab. 1).

A borracha de EPDM reticulada mostrou uma única perda de massa por volta de 419 °C (pico da primeira derivada a 537 °C), indicando a perda de hidrocarbonetos voláteis, os quais são formados pela ocorrência de radicais livres na cadeia principal durante o aquecimento^{9, 12}. No caso do KPO, uma perda de massa ocorreu em cerca de 630 °C, onde iniciou um processo de degradação contínuo, tendo um resíduo de cerca de 1 %_{p/p} a 900 °C (temperatura na qual o experimento foi encerrado). Um comportamento similar foi reportado por Zucolotto *et. al.*³³ em estudos de degradação de compósitos produzidos com borracha SEBS e Eeonomer[®].

Os termogramas dos Eeonomer[®] contendo PPY (KPY20) e PANI (KP20) mostrados na Fig. 15 revelam duas perdas de massa principais. A primeira ocorre a aproximadamente 100 °C e corresponde à perda de água no sistema (2.1 %_{p/p} para KPY20, 2.0 %_{p/p} para KP10, 5.3 %_{p/p} para KP20). Como exceção, este fato não foi observado no termograma do KP3.5, provavelmente devido à baixa quantidade de PANI nas partículas do negro de fumo, já que o polímero condutor pode ser o principal responsável pela absorção de água. A segunda etapa de degradação foi observada com uma contínua perda de massa iniciando em aproximadamente 308 °C, 281 °C, 285 °C e 299 °C para KPY20; KP20; KP10 e KP3.5, respectivamente, relacionada à decomposição da cadeia principal dos polímeros condutores e o negro de fumo. Estes resultados indicam um aumento na estabilidade térmica dos Eeonomer[®], quando comparados com os dados da literatura de estabilidade térmica de polianilina e polipirrol.

Biswas *et al.*³⁶, reportaram em estudos de degradação térmica de polipirrol sintetizado quimicamente com FeCl₃ que o início de perda de massa relacionado à degradação da cadeia principal do polipirrol pode variar de 200 °C para 300 °C, aproximadamente, dependendo da razão monômero/oxidante na reação de polimerização. Por outro lado, estudos de degradação térmica de polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), Zilbermann *et al.*³⁷⁻³⁸, descrevem uma primeira perda de massa em cerca de 100 °C correspondente à perda de água, solvente, ou oligômeros de baixo peso molecular, e a segunda perda por volta de 280 °C que pode ter resultado da decomposição da cadeia alifática do DBSA. Estes autores também relatam uma terceira perda de massa a 480 °C correspondente a mudanças na estrutura polimérica, como por exemplo a reticulação, seguida de decomposição estrutural da cadeia principal do polímero.

Kim *et al.*³⁹, indicaram que o DBSA degrada a 250 °C, mostrando que PANI (DBSA) não é uma simples mistura física, e que ocorre na verdade a formação de um complexo. Outro estudo⁴⁰ reporta que nos termogramas de polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA), o início de perda de massa relatado para a decomposição térmica do complexo foi em 150°C, com uma perda de 25 %_{p/p} de massa a 250°C. A alta estabilidade do Eeonomer[®] quando comparada com polianilina ou polipirrol, é atribuída em literatura^{16, 27, 33} às interações π - π formadas entre o anel aromático do negro de fumo, à cadeia principal do polímero condutor e à planaridade dos anéis aromáticos do

íon dopante. Estas fortes interações promovem uma alta estabilidade do PCI (PANI ou PPY) adsorvido nas partículas de negro de fumo.

A Figura 16 ilustra os termogramas de EPDM puro e dos compósitos da borracha de EPDM com diferentes tipos de Eeonomer[®].

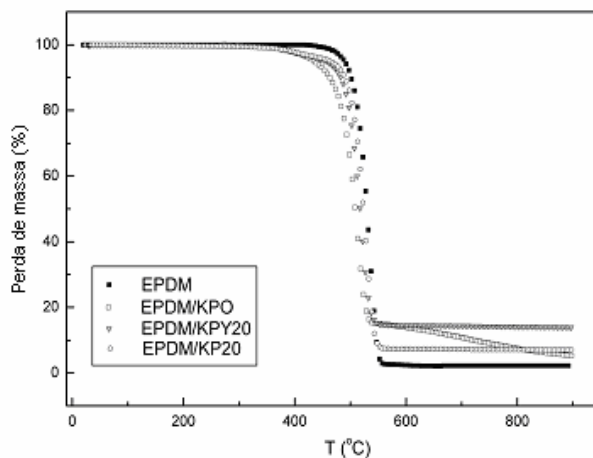


Figura 16. Análise térmica dos compósitos EPDM/ Eeonomer[®] (contendo 20 phr de aditivo).

O processo de degradação térmica da borracha de EPDM, bem como dos compósitos, ocorreu em apenas uma etapa. A presença de Eeonomer[®] causa um leve decréscimo na estabilidade térmica para todos os compósitos, quando comparado ao termograma da borracha de EPDM puro. Compósitos de EPDM/KPY20 e EPDM/KP20 possuem maior estabilidade térmica do que compósitos EPDM/KPO. Compósitos de EPDM/KPO iniciam perda de massa em ~ 300 °C (pico de primeira derivada a 512 °C), já aqueles preparados com Eeonomer[®] contendo polipirrol ou polianilina, começaram a degradar em cerca de 330 °C. Este fato está relacionado à presença de PANI ou PPY na formulação dos aditivos, os quais indicam que foi promovido um melhor efeito de ancoragem entre estes polímeros condutores e a matriz da borracha de EPDM. Zucolotto *et al.*²⁹, observaram um comportamento semelhante em estudos de processamento por fusão de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e Eeonomer[®], indicando o início de degradação em cerca de 340 ° para PVDF/KPO e em 380 °C para PVDF/KPY20 e PVDF/KP20. Estes autores^{29, 33} sugeriram que o negro de fumo pode atuar como um catalisador na reação de decomposição térmica de PVDF e assim a presença de PANI e PPY contidos no aditivo podem atuar na cinética de degradação do

PVDF tornando-a mais lenta, impedindo a ocorrência de um número excessivo de interações entre o negro de fumo e o PVDF, ou absorvendo o HF formado durante a degradação de PVDF, realçando ainda mais a estabilidade dos compostos.

Com base nestas indicações e considerando que a degradação térmica da borracha de EPDM em uma atmosfera inerte está baseada na liberação de hidrocarbonetos voláteis seguido da decomposição da cadeia principal, estudos mais detalhados sobre a influência dos Eeonomer[®] na cinética de degradação da borracha de EPDM são necessários a fim de compreender a melhor estabilidade térmica observada nos compósitos de EPDM preparados com os aditivos contendo PCI, com relação àqueles preparados somente com negro de fumo (KPO). Contudo, é importante notar que todos os compósitos são termicamente estáveis e sem nenhuma perda detectável de massa até 300 °C, o que aumenta consideravelmente a viabilidade do método de reticulação adotado (moldagem à compressão a 170 °C). Além disso, os compósitos preparados com aditivo de até 20 %_{p/p} de PCI em sua formulação mostraram uma estabilidade térmica mais elevada do que aquele preparado com negro de fumo.

O efeito do aumento da concentração de PCI (PANI) nos Eeonomer[®] utilizados para a preparação dos compósitos pode ser observado na Figura 17.

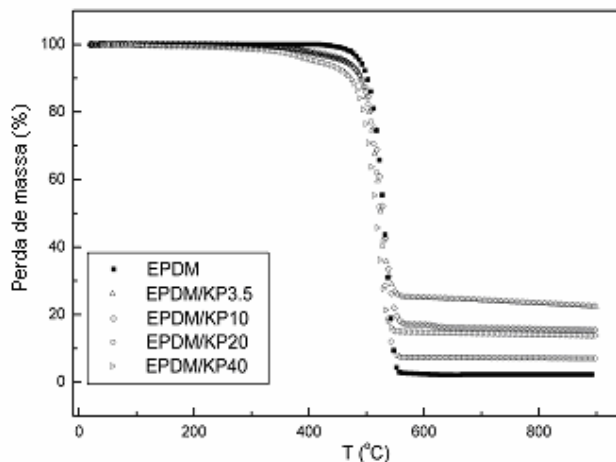


Figura 17. Análise térmica de compósitos EPDM/ Eeonomer[®] a base de PANI (20 phr de aditivo).

Ocorreu uma pequena diminuição na estabilidade térmica dos compósitos à medida que o conteúdo de polianilina aumenta no aditivo. Isto foi observado na curva de derivada termogravimétrica (não mostrado) onde o pico máximo da perda de massa para o EPDM (537 °C) foi ligeiramente deslocado a temperaturas menores com o

aumento do conteúdo de PANI nos Eeonomer[®]. Este comportamento sugere que o polímero condutor poderia produzir um efeito de pré-degradação na borracha de EPDM devido à presença de grupos ácidos nas moléculas do polímero condutor. Porém, tais efeitos são contrabalanceados pela rede molecular formada durante a reticulação, o qual ocasiona a produção de materiais termicamente estáveis.

4.1.2. Condutividade Elétrica de e Morfologia

As propriedades elétricas de materiais particulados condutores dispersos em sistemas poliméricos têm sido amplamente estudadas devido ao seu potencial de aplicação, como em materiais capazes de dissipar cargas eletrostáticas⁴¹. A facilidade de processamento de tais materiais fornece a possibilidade de aliar boas propriedades elétricas a propriedades mecânicas excelentes. Portanto, é altamente desejável que a quantidade de negro de fumo a ser adicionada ao sistema seja mínima o suficiente a fim de promover a condutividade elétrica e que, conseqüentemente, possa preservar as propriedades mecânicas da matriz polimérica.

O limite de percolação é usualmente definido como a quantidade mínima de partículas de negro de fumo necessária a ser adicionada na matriz polimérica capaz de promover condutividade elétrica. Uma estratégia conhecida para a produção de compósitos que exibem um baixo ponto de percolação é a utilização de blendas poliméricas imiscíveis tais como polietileno/poliestireno^{42, 43}. Tal aproximação permite o alcance de um limite inicial de percolação bastante baixo, o qual resulta da localização seletiva das partículas de negro de fumo na interface entre as fases de poliestireno e polietileno, permitindo assim a formação de caminhos condutores de partículas de negro de fumo com baixos índices de concentração. Parâmetros como as propriedades físicas das partículas, morfologia da matriz polimérica e características de dispersão das partículas dentro da matriz devem ser controlados a fim de produzir compósitos com baixos pontos de percolação⁴³. Desta forma, alguns aspectos a respeito da morfologia dos Eeonomer[®] e seus compósitos são apresentados, a fim de obter melhor compreensão sobre o comportamento elétrico destes materiais.

A Figura 18 ilustra a morfologia de alguns tipos de Eeonomer[®] e a vista da seção transversal de uma amostra de EPDM reticulado. Considerando que o limite de percolação foi encontrado num sistema de caráter bifásico, é importante notar que a borracha de EPDM constitui um sistema essencialmente amorfo (Fig. 18-A), como reportado em estudos já realizados⁹. Além disso, as partículas de KPO (negro de fumo)

formam aglomerados de diversos tamanhos (Fig. 19-B). Aglomerados semelhantes podem ser vistos nas Fig. 18-C - 18-F, com pequenas partículas de PCI interconectadas e depositadas na superfície das partículas de negro de fumo.

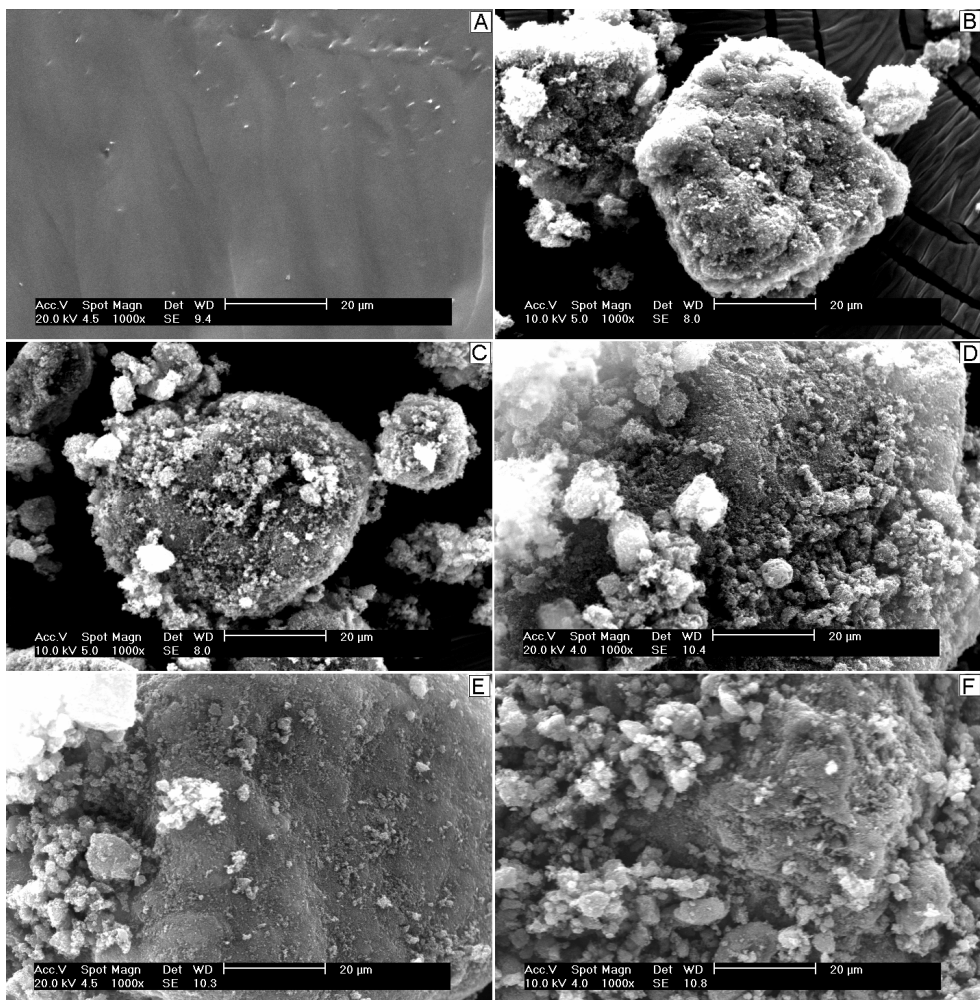


Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da borracha de EPDM e dos diferentes tipos de Eeonomer®, A) EPDM, B) KPO, C) KPY20, D) KP3,5, E) KP20 e F) KP40.

Não foi observada mudança na morfologia das partículas individuais de negro de fumo como resultado da deposição de PCI. Em estudos realizados por MET, Du *et al.*²⁷ reportaram que a espessura da camada depositada de PCI no negro de fumo é de, aproximadamente, 20 Å para um Eeonomer® contendo uma razão PCI/NF de 22 %_{pp}/78 %_{pp} e que não foi detectada nenhuma evidência de PCI livre. Isto corresponde somente a poucas camadas de PCI. O tamanho dos aglomerados está provavelmente relacionado às diferentes áreas superficiais específicas de Eeonomer®, como está mostrado na Tabela 1.

Na Figura 19, é ilustrada a morfologia dos compósitos de EPDM produzidos com diferentes tipos e conteúdos de Eeonomer[®].

Adicionalmente, a Figura 20 mostra a condutividade elétrica específica dc de alguns compósitos EPDM/ Eeonomer[®] em função do conteúdo de Eeonomer[®].

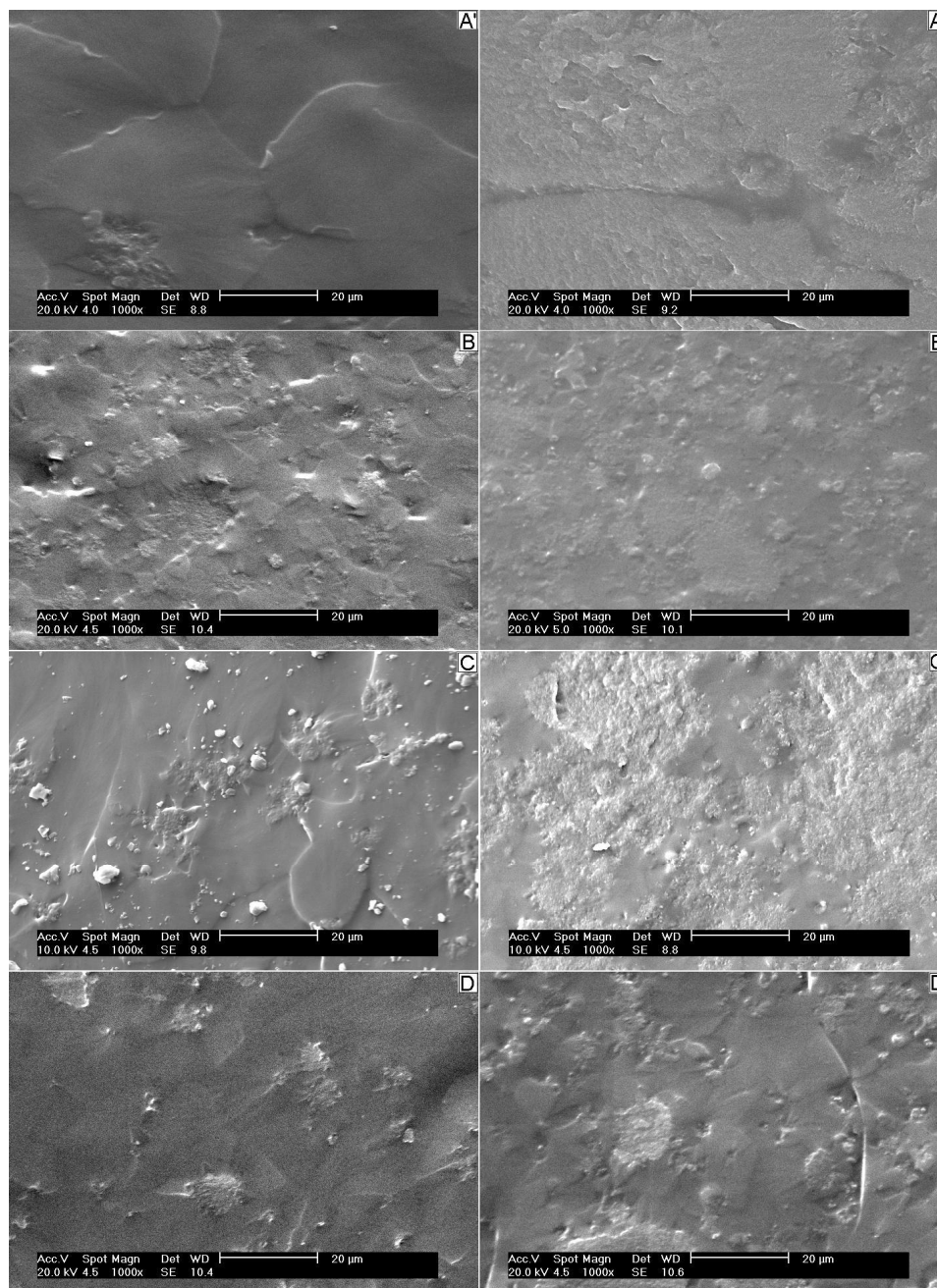


Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal de diferentes compósitos A) KPO, B).KPY20, C) KP3,5, D) KP20 (Eeonomer[®] contendo 5 phr de aditivos) e A') KPO, B') KPY20, C') KP3,5, D') KP20 (Eeonomer[®] contendo 15 phr de aditivo).

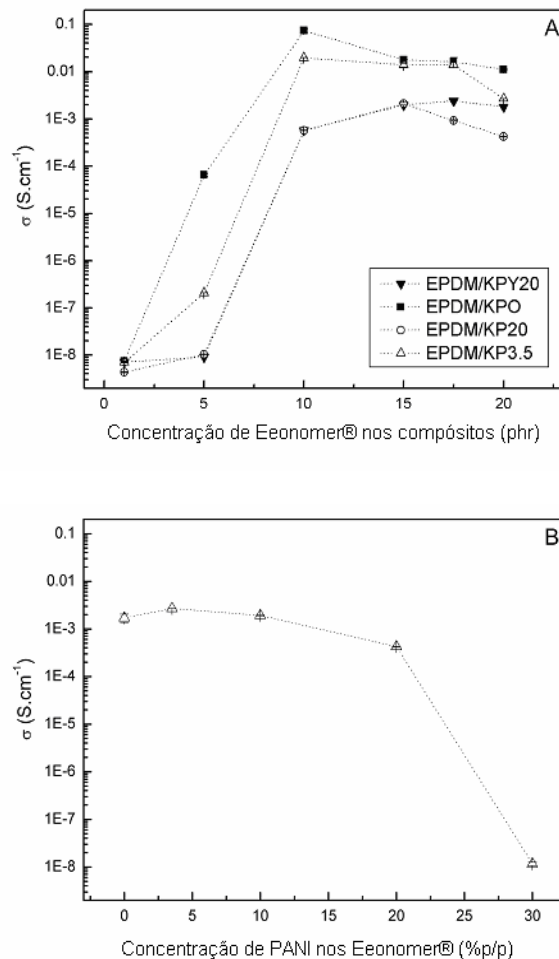


Figura 20. Condutividade elétrica específica em função de: A) concentração de Eeonomer® nos compósitos e B) concentração de PANI nos aditivos (compósitos contendo 20 phr de aditivo).

O menor limite de percolação foi obtido para os compósitos de EPDM/KPO (5-10 phr), estando de acordo com os dados reportados por Gubbels *et al.*⁴², isto é, cerca 8 %_{p/p} de NF disperso em uma matriz amorfa. O baixo conteúdo de PANI no aditivo KP3.5 (para compósitos EPDM/KP3.5) permitiu a obtenção de um limite de percolação similar aos encontrados nos compósitos EPDM/KPO, a baixos valores de condutividade. Nos compósitos de EPDM/KPY20 e EPDM/KP20, o limite de percolação ocorreu acima de 10 phr de aditivo no compósito. Estas afirmações foram comprovadas por MEV. A morfologia dos compósitos preparados com 5 phr de Eeonomer® (Fig. 19-A, 19-B, 19-C, 19-D) mostra que nesta concentração ocorre uma dispersão insuficiente de partículas na matriz da borracha, o qual pode ter proporcionado baixos valores de condutividade elétrica observados nestas composições.

Zoppi *et al.*^{13,14} reportaram a polimerização química de polipirrol em EPDM contendo FeCl_3 ou CuCl_2 como oxidantes, e obtiveram máximos de condutividade de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Além disso, Faez *et al.*¹⁵ produziram blendas de PANI dopada com ácido dodecilbenzeno e borracha EPDM por mistura mecânica em um reômetro Haake Rheocord 90, seguido de reticulação utilizando uma resina fenólica (SP 1045C) ou por radiação por feixe de elétrons. Em ambos os casos, o limite de percolação foi observado em blendas contendo de 5 %_{p/p} até 10 %_{p/p} de PANI, porém os máximos valores de condutividade encontrados para estes casos foram de $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para blendas de EPDM/PANI, reticuladas com SP 1045C e submetidos à radiação por feixe de elétrons.

As razões para os altos valores de limite de percolação encontrados para compósitos produzidos com KP20 e KPY20 quando comparados àqueles preparados com KPO, ainda não bem compreendidas. Pode-se notar que isto está relacionado à melhor dispersão das partículas na matriz da borracha de EPDM, promovida pela presença de PANI e PPY na superfície do NF. Considerando que o polímero condutor diminui a viscosidade da mistura, deve-se esperar que o processamento e a dispersão das partículas sejam facilitados. A melhor dispersão das partículas aumenta o limite de percolação (isto é, necessita-se de um maior número de partículas a fim de formar mais caminhos condutores). Comparando a morfologia dos compósitos que contêm 15 phr de Eeonomer[®] (isto é, acima do limite de percolação) foram observados uma melhor dispersão e menores tamanhos de partículas para compósitos contendo KPY20 (Fig. 19-B'), KP3.5 (Fig. 19-C') e KP20 (Fig. 19-D'), em comparação com KPO (Fig. 19-A'). Adicionalmente, o tamanho das partículas dos compósitos contendo KP3,5 é muito maior do que aqueles contendo KP20 e KPY20, provavelmente devido ao menor conteúdo de PANI nas partículas de negro de fumo.

Todos os compósitos poliméricos possuem valores de condutividade elétrica em torno de $1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ to $1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (após terem atingido o limite de percolação) indicando que um caminho contínuo de condutividade foi formado dentro da matriz da borracha. É importante notar que a condutividade elétrica dos compósitos não foi afetada pelo processo de reticulação, o qual sugere que a alta temperatura utilizada durante a reação de reticulação não causa a desdopagem do polímero condutor presente no Eeonomer[®].

Como pode ser observado na Figura 20-B, a qual ilustra a condutividade elétrica de compósitos de EPDM preparados com Eeonomer[®] revestido com diferentes

quantidades de PANI (todos os compósitos contendo 20 phr de aditivo), o ponto zero (no eixo das abscissas) corresponde ao compósito sem a presença de PANI (KPO). A presença de 3,5 %_{p/p} de PANI recobrando as partículas de NF causa um aumento na condutividade de $1.7 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ até $2.6 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Depois deste ponto, a condutividade diminui com o aumento de PANI, alcançando $1.2 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ em compósitos contendo 30 %_{p/p} de PCI.

Este comportamento sugere que a alta concentração de PANI deixa os compósitos mais susceptíveis a imperfeições, e à ocorrência da formação de grandes aglomerados de partículas na matriz polimérica.

4.1.3. Medidas de Tensão-deformação e Histerese

As medidas de tensão de resistência máxima e histerese foram realizadas para analisar a influência da formulação dos Eeonomer[®] nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os histogramas da Figura 21 mostram a tensão de resistência máxima e o alongamento na ruptura dos compósitos em função do tipo e da concentração dos Eeonomer[®].

O aumento na tensão de resistência máxima (Fig. 21-A) e o decréscimo no alongamento na ruptura (Fig. 21-B) com o aumento na concentração de KPO nos compósitos, indicam um efeito de reforço promovido pela adição de partículas na matriz polimérica. Este efeito é explicado considerando que a incorporação de materiais particulados em uma matriz polimérica conduz a um excessivo aumento na viscosidade da mistura durante o processamento à quente⁴⁴. No caso de elastômeros contendo negro de fumo, este aumento ocorre como resultado de interações entre a matriz elastomérica e as partículas de negro de fumo, ocasionando um efeito de ancoragem, onde a cadeia elastomérica reage com a superfície das partículas⁴⁶. Geralmente, compósitos produzidos com PPY ou PANI possuem baixos valores de tensão de resistência máxima e altos valores de alongamento na ruptura do que aqueles preparados com KPO. Um menor efeito de reforço foi observado em compósitos produzidos com KPY20 e KP40 em comparação com os compósitos produzidos com KPO, nas mesmas composições.

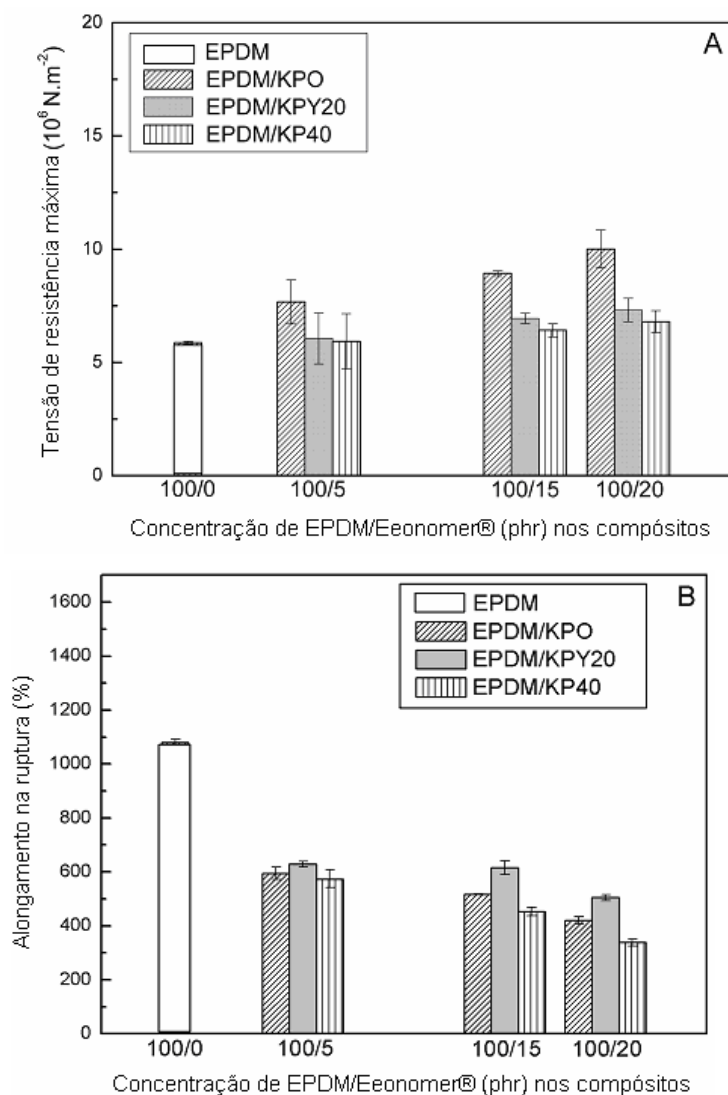


Figura 21. Ensaio de tensão-deformação: A) tensão de resistência máxima e B) alongamento na ruptura para compósitos com diferentes composições.

Em relação aos estudos de processamento à quente de compósitos de borracha de EPDM²⁸ e PVDF²⁹ contendo Eeonomer®, Zucolotto *et al.* reportaram que uma diminuição na viscosidade foi observada numa curva de torque vs tempo durante o processamento à quente em um reômetro Haake. Os autores observaram um decréscimo na tensão de resistência máxima e alongamento na ruptura com o aumento da quantidade de PANI na formulação dos Eeonomer®. Este comportamento deve estar relacionado ao fato de que a quantidade efetiva de negro de fumo puro é reduzida quando Eeonomer® contendo PCI é utilizado. Isto também deve estar relacionado ao fato que aditivos Eeonomer® que contêm PANI ou PPY, com pequenas áreas superficiais específicas, possuem um baixo número de sítios de ancoragem nas

moléculas de polímero, minimizando assim o efeito de reforço. Em estudos precedentes⁹, relativos à preparação de blendas de EPDM/PANI reticuladas com resina fenólica também foi observado que houve uma forte diminuição na viscosidade da mistura e na densidade de rede das ligações reticuladas com o aumento do conteúdo de polianilina. Este comportamento foi explicado pela ocorrência de reações secundárias. Além de participar da reação de reticulação da borracha de EPDM, a resina fenólica pode reagir com a polianilina em uma reação de ácido-base.

A histerese foi medida para estimar a influência do tipo e da quantidade de Eeonomer[®] nos compósitos na dissipação da energia do sistema (Figura 22).

A histerese mecânica foi determinada através da razão entre a energia dissipada (diferença na energia requerida para alongamento e retração) e energia de alongamento. Foram realizados três ciclos de zero a 200 % de deformação. Normalmente, a histerese para o primeiro ciclo é muito maior que os demais ciclos em compostos à base de borracha, pois a parte estática da rede de moléculas é destruída no primeiro alongamento.

Considerando a série de compósitos EPDM/KPO (Fig. 22-A), a histerese do segundo e do terceiro ciclos de compósitos contendo 5 phr de KPO difere em cerca de 10 % com as respectivas histereses da borracha sem carga (reticulada). As histereses continuam a aumentar com o aumento do conteúdo de Eeonomer[®] presente nos compósitos.

Este efeito também foi observado em compósitos produzidos com KPY20 (Fig. 22-B) e KP40 (Fig. 22-C). Entretanto, nestes casos um aumento de cerca de 15 % nos valores de histerese (para o segundo e terceiro ciclos) em relação à borracha pura (reticulada) foi observado para compósitos contendo 5 phr de aditivo. Este comportamento deve estar relacionado à alta dispersão obtida para compósitos produzidos com Eeonomer[®] contendo PCI em suas formulações.

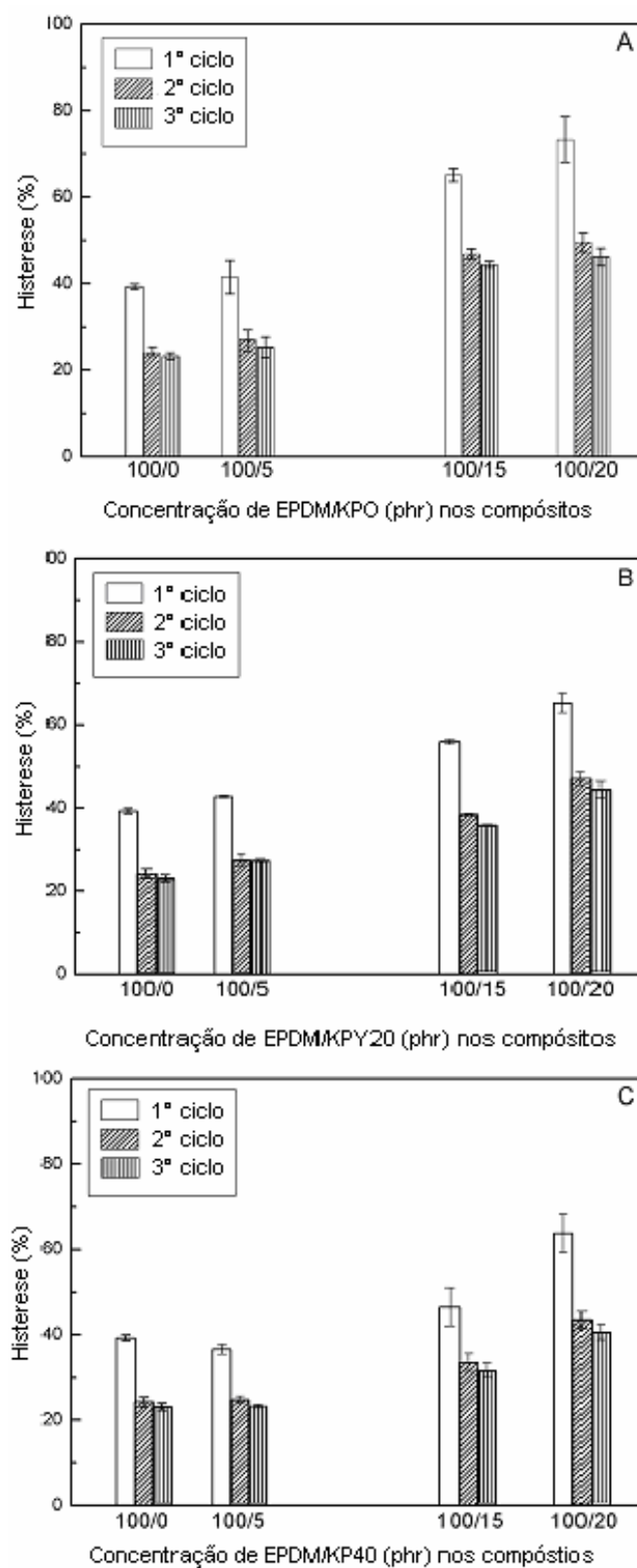


Figura 22. Histerese para compósitos com diferentes composições A) EPDM/KPO, B) EPDM/KPY20, C) EPDM/KP40.

4.2. Funcionamento do Protótipo de Sensor Resistivo

4.2.1. Calibração da Célula de Carga

Na Tabela 2 estão ilustrados dos resultados de calibração da célula de carga posteriormente empregada nos ensaios de condutividade elétrica do sensor vs pressão dinâmica. A Tabela 2 relaciona a massa posicionada sobre a célula de carga e o sinal elétrico resultante, registrado no computador. A partir destes valores, foram montados gráficos de tensão vs massa aplicada, e efetuada uma regressão linear. A equação proveniente da reta formada entre os valores possibilitou estabelecer a relação entre a pressão (em N) e a tensão.

Tabela 2. Valores médios de tensão (mV) em função da massa (kg) posicionada sobre a célula de carga, durante o ensaio de calibração.

Etapa de Calibração	Massa (kg)	Tensão (mV)
Ordem de colocação dos “pesos”	0,000	0,0000
	1,175	237,0125
	2,338	468,5027
	3,545	707,3502
	4,690	938,8878
	7,870	1573,6702
	12,870	2571,8981
Ordem de retirada dos “pesos”	7,870	1574,2550
	4,690	934,3207
	3,545	708,3116
	2,338	466,8186
	1,175	234,8285
	0	0

A Figura 23 mostra as curvas de regressão linear da etapa de colocação e da retirada dos “pesos” da célula de carga, durante a calibração. Adicionalmente é indicada a equação da reta, o coeficiente de regressão linear com o respectivo desvio-padrão e probabilidade de significância.

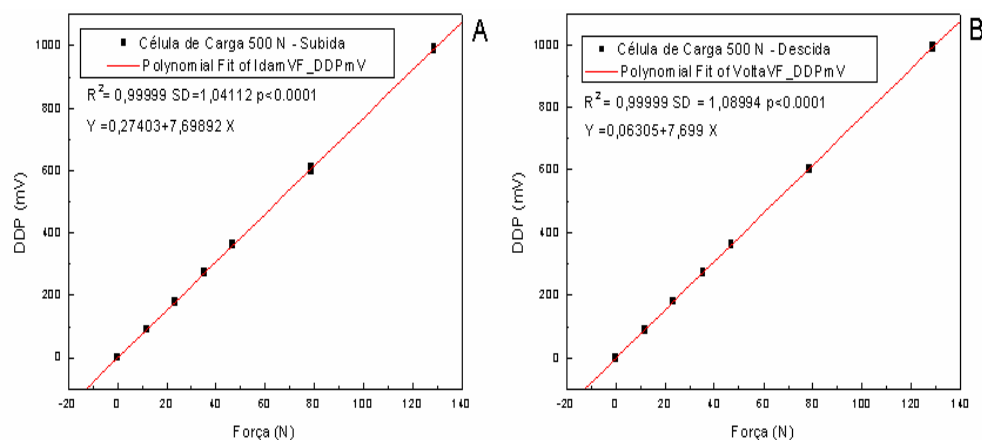


Figura 23. Gráficos relativos à regressão linear efetuada com os valores obtidos nos quatro ensaios de calibração da célula de carga: A) Etapa de colocação das massas sobre a célula de carga; B) Etapa de retirada das massas da célula de carga.

O coeficiente de regressão linear ($r^2 = 0,99995$) mostra que a célula de carga apresenta alta linearidade. Considerando um intervalo de 95 % de confiança, não foram observadas variações acima de 1×10^{-4} no coeficiente de regressão linear, nos quatro ensaios de calibração realizados.

4.2.2. Medidas de Condutividade Elétrica vs Pressão Dinâmica

O protótipo de sensor apresenta um circuito elétrico e, ao ser pressionado, emite um sinal pela diferença de potencial gerada no composto condutivo Eeonomer®. O sinal é enviado a um condicionador de sinal, montado com o circuito integrado INA 114 onde é amplificado. Posteriormente é enviado para uma placa de aquisição de dados PCMCIA PC – CARD – DAS 16/16 – A0 – *Computer Boards*® com conversor analógico/digital com resolução de 16 bits e tensão de entrega bipolar ± 10 V a $\pm 1,25$ V, com taxa de aquisição de 100 kHz. Essa placa de aquisição é instalada em um microcomputador que registra o sinal (em mV) em um computador pelo software SAD32® o qual possibilita que os dados sejam adquiridos, armazenados e processados. O sinal é convertido para unidade de força (N) através do coeficiente de calibração e apresentado em gráficos de força (N) x tempo (s), permitindo a leitura e interpretação dos dados.

Desta forma, para efetuar as medidas, estabeleceu-se como critério a resposta da condutividade elétrica em função da pressão dinâmica aplicada, adquiridos simultaneamente.

As diferentes velocidades testadas abrangem diferentes variações da taxa de pressão e, desta forma, pode ser comparada a pressão aplicada pelo examinador durante os diagnósticos de pontos álgicos. Na Figura 25 é ilustrada a forma como o sensor é utilizado pelo examinador em uma avaliação clínica.



Figura 24. Metodologia do uso do sensor durante a avaliação clínica de disfunção têmporo-mandibular.

As Fig. 26 mostram a resposta dinâmica do sensor e da célula de carga (como referência) obtidas numa simulação de diferentes velocidades de ensaio, baseadas nas diferenças de pressão pela técnica de dígito-pressão. Através destes ensaios, observou-se que o sensor apresenta uma resposta similar à da célula de carga, porém com maior sensibilidade. Esta constatação é razoável, tendo em vista que a célula de carga utilizada foi de 490 N, e a força aplicada foi baixa (até 122,5 N), considerando a aplicação a que se destina o sensor.

Foi também observado que o protótipo apresenta melhor resposta em velocidades altas do que em baixas (em relação à resposta da célula de carga), considerando que utilizando velocidades de deformação do sensor acima de 50 mm/min a resposta dinâmica do sensor praticamente não é influenciada pelo efeito da histerese mecânica do elastômero constituinte do elemento sensor.

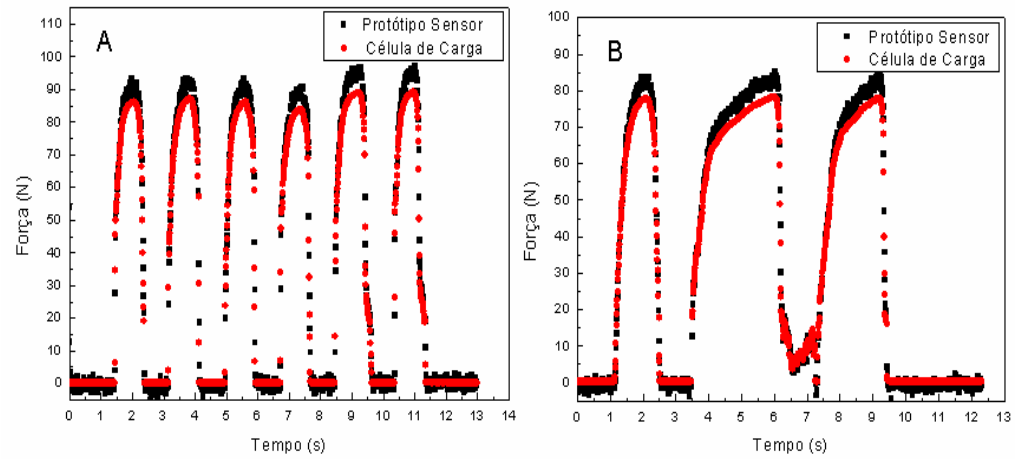


Figura 25. Resposta dinâmica do sensor e da célula de carga na simulação de diferentes velocidades de ensaio: A) velocidade rápida B) velocidade lenta.

5. CONCLUSÕES

- Em relação à produção e caracterização do elemento sensor, pode-se concluir que:

Os estudos termogravimétricos permitiram observar que os compósitos degradam em um único estágio. Compósitos produzidos com aditivos contendo polipirrol e polianilina apresentaram melhor estabilidade (acima de 330 °C) quando comparados àqueles produzidos somente com negro de fumo (~ 300 °C), sugerindo um maior efeito de ancoragem entre a borracha e o aditivo, devido à presença de PCI. Além disso, um leve decréscimo na estabilidade térmica dos compósitos foi observado quando o conteúdo de polianilina no aditivo é aumentado, provavelmente devido à presença de grupos ácidos oriundos da dopagem do polímero. Estes resultados confirmam a viabilidade deste método de reticulação para a produção de uma densidade de rede apropriada.

A condutividade elétrica *dc* mostrou-se dependente do tipo e da concentração de PCI no aditivo. O baixo limite de percolação (entre 5 phr e 10 phr) foi obtido para Eeonomer[®] contendo 3,5 %_{p/p} de polianilina, semelhante aos resultados dos compósitos produzidos com negro de fumo. Nos compósitos produzidos com Eeonomer[®] contendo 20 %_{p/p} de polipirrol ou polianilina, o limite de percolação ocorreu após a incorporação de 10 phr de aditivo. Os valores de condutividade elétrica foram de, aproximadamente, 10⁻³ S.cm⁻¹ (para compósitos produzidos com KP20 e KPY20) e de 10⁻² S.cm⁻¹ (para compósitos produzidos com KPO), após atingido o limite de percolação, indicando a formação de um caminho contínuo de condutividade dentro da matriz da borracha, o qual não foi afetado pelo processo de reticulação. A condutividade diminuiu com o aumento da quantidade de PANI, sugerindo que a alta concentração de PANI nos compósitos pode ocasionar maiores imperfeições e formação de grandes aglomerados na matriz polimérica.

O efeito de reforço observado como um aumento na tensão de resistência máxima e um decréscimo no alongamento na ruptura, promovido pela presença de negro de fumo na formulação dos compósitos, esteve menos pronunciado em compósitos preparados com Eeonomer[®] na presença de PCI. Isto sugere que tal comportamento está relacionado à diminuição da área superficial específica das partículas de negro de fumo devido ao depósito de PCI, resultando em um menor

número de sítios de ancoragem das moléculas de polímero condutor, ou mesmo a ocorrência de reações secundárias entre a resina fenólica e o PCI. As histereses de formulações contendo 5 phr de aditivo ilustraram uma diferença de 10 % e 15 % para compósitos contendo KPO e Eeonomer[®] contendo PCI, respectivamente, em relação à borracha pura (reticulada). Os valores de histerese continuaram a aumentar com o aumento da quantidade de aditivo nos compósitos, provavelmente devido à melhor dispersão obtida em compósitos produzidos com Eeonomer[®] contendo PCI.

Os compósitos de EPDM/Eeonomer[®] produzidos pelo método proposto neste estudo mostraram algumas vantagens em termos de processamento a quente e propriedades mecânicas e elétricas, em comparação com outros compósitos de EPDM contendo negro de fumo ou polímeros condutores descritos na literatura. Apesar dos altos valores de limite de percolação, pôde ser obtida uma condutividade elétrica na ordem de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-3}$, sem afetar a otimização das propriedades elétricas ou mecânicas, quando comparadas à borracha de EPDM pura. Finalmente, salienta-se que este é um método efetivo para a produção de compostos condutivos elastoméricos.

- Em relação à fabricação do protótipo de sensor de dígito-pressão, conclui-se que:

O protótipo de sensor apresenta um circuito elétrico e, ao ser pressionado, emite um sinal pela diferença de potencial gerada no composto condutivo Eeonomer[®]. Ao final da aquisição e do processamento deste sinal, o mesmo é convertido para unidade de força (N) através do coeficiente de calibração e apresentado em gráficos de força (N) x tempo (s), permitindo a leitura e interpretação dos dados. Com base nestas informações, é possível realizar um re-exame utilizando mesmos parâmetros, discussão inter-examinadores, elaboração de protocolos padronizados para dígito-pressão, o que confere maior confiabilidade no diagnóstico de pontos álgicos.

*** CONSIDERAÇÕES FINAIS***

Este foi um trabalho desenvolvido ao longo de dois anos de estudos, com o intuito de estudar um sistema de compósitos elastoméricos condutores de eletricidade capaz de ser aplicado na área biomédica, mais especificamente, no estudo de sensores de pressão. Envolveu um grande corpo de colaboradores de diversas instituições, dentre eles o Dr. Valtencir Zucolotto (IFSC, Universidade de São Paulo), o Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (CNPq, EMBRAPA), o Dr. Noé Gomes Borges Jr., a Dr. Susana C. Domenech, a Ms. Andréa F. Motta e a acadêmica de Fisioterapia (UDESC), além do auxílio financeiro do CNPq e Eeonix[®] Co. (EUA).

A validação do protótipo ainda está em desenvolvimento, sendo a produção destinada a estudos para calibração do INMETRO, com posterior pedido de patente de propriedade intelectual. Também proporcionou a geração dos seguintes artigos científicos e comunicações em Simpósios e Congressos:

Artigos Científicos:

- S. C. Domenech, L. Bendo, D. J. S. Mattos, N. G. Borges Jr., V. Zucolotto, L. H. C. Mattoso, V. Soldi. Elastomeric composites based on ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene terpolymer and conducting polymer-modified carbon black. **Synthetic Metals**. *No Prelo*.
- S. C. Domenech, L. Bendo, D. J. S. Mattos, N. G. Borges Jr., V. Soldi. Accuracy and Repeatability of Pressure Measurement System developed for Temporomandibular Joint Dysfunction diagnosis. **Clinical Biomechanics**. *Em preparação*.
- S. C. Domenech, L. Bendo, D. J. S. Mattos, N. G. Borges Jr., V. Soldi. Development of an In-shoe pressure-temperature system. **International Journal of Biomechanics**. *Em preparação*.

Comunicações em Anais de Simpósios e Congressos:

- BENDO, L. ; DOMENECH, S. C. ; BORGES JR., N. ; SOLDI, V. ; ZUCLOTTO, V. ; MATTOSO, L. H. C. . Compósitos Elastoméricos Condutores a base de Negro de Fumo Modificado com Polímeros Condutores

Eletrônicos. In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, 2005, Águas de Lindóia. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, 2005.

- DOMENECH, S. C. ; SOLDI, V. ; BORGES JR., N. ; BENDO, L. ; MATTOS, D. ; SILVA, A. ; SEVERGNINI, V. L. S. ; ZUCOLOTTI, V. ; MATTOSO, L. H. C. . Use of polymers in the production of pressure sensors for biomedical applications. In: French Brazilian Meeting on Polymers - FBPOL 2005, 2005, Florianópolis. Proceedings of French Brazilian Meeting on Polymers - FBPOL 2005, 2005.
- BENDO, L. ; SOLDI, V. ; DOMENECH, S. C. ; ZUCOLOTTI, V. ; MATTOSO, L. H. C. ; BORGES JR., N. . Propriedades térmicas e elétricas de compósitos a base de negro de fumo modificado com polímeros condutores. In: 29º Reunião da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 2006, Águas de Lindóia.
- BENDO, L. ; SOLDI, V. ; DOMENECH, S. C. ; ZUCOLOTTI, V. ; MATTOSO, L. H. C. ; BORGES JR., N. . Compósitos Elastoméricos Condutores Baseados em Borracha EPDM e Negro de Fumo Modificado com Polímeros Condutores Eletrônicos Utilizados na Construção de um Protótipo de Sensor de Dígitopressão. In: 16º Seminário de Iniciação Científica-SIC, 2006, Florianópolis.
- BENDO, L. ; SOLDI, V. ; DOMENECH, S. C. . Compósitos Condutores a base de Borracha EPDM e Negro de Fumo Modificado com Polímeros Condutores. In: 15º Seminário de Iniciação Científica-SIC, 2005.

Patente

Protótipo de sensor de dígito-pressão. *Em preparação.*

6. REFERÊNCIAS

1. MAMUNYA, Ye. P.; DAVIDENKO, V. V.; PISSIS, P.; LEBEDEV, E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **J. Eur. Polym.**, 38, 9, 1887-1897, 2002.
2. WU, G.; MIURA, T.; ASAI, S.; SUMITA, M. Carbon black-loading induced phase fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements. **Polymer**, 42, 7, 3271-3279, 2001.
3. MATHER, P. J.; THOMAS, K. M. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials: Part I Structural modification of a carbon black by gasification in carbon dioxide and the effect on the electrical and mechanical properties of the composite. **J. Mater. Sci.**, 32, 2, 401-407, 1997.
4. CALLEJA, F. J. B.; BAYER, R. K.; EZQUERRA, T. A. Electrical conductivity of polyethylene-carbon-fibre composites mixed with carbon black. **J. Mater. Sci.**, 23, 4, 1411-1415, 1998.
5. WOLFF S.; WANG M. J. (ED.). **Carbon Black**. 2nd. New York: Ed. Marcel Dekker, 1993.
6. NORMAN, R. H. **Electrically conducting rubber composites**. Oxford: Elsevier, 1970.
7. ACHOUR. M. E.; MIANE, J. L.; LAHJOMRI, F.; ELMALHI, M.; CARMONA, F. Microwave propagation through carbon black-epoxy resin composites. **J. Mater. Sci. Lett.**, 14, 20, 1425-1429, 1995.
8. PARK, S. J.; CHO, K. S; RYU, S. K. Filler–elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites. **Carbon**, 41, 1437-1442, 2003.
9. DOMENECH, S. C.; BORTOLUZZI, J. H.; SOLDI, V.; FRANCO, C. V.; GRONSKI, W.; RADUSH, H. J. **J. Polym. Sci. Polym. Phys.**, 42, 9, 1767-1782, 2004.
10. DOMENECH, S. C. **Novos materiais condutores para estudos biomecânicos: produção de misturas físicas poliméricas constituídas por polianilinas e borracha de EPDM**. 2002. 211 p. Tese (doutorado), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
11. DOMENECH, S., C. **Estudo da incorporação de pigmento de TiO₂ a filmes de polipirrol sintetizados por método eletroquímico sobre substratos de aço carbono**

- AISI 1010.** 1997. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
12. FAEZ, R.; GAZOTTI, W. A.; DEPAOLI, M. A. An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. **Polymer**, 40, 5497-5503, 1999.
13. ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM-II. Utilization of matrices containing crosslinking agents, reinforcement fillers and stabilizers. **Polymer**, 37, 1999–2009, 1996.
14. ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM III. Electrochemical characterization. **J. Electroanal. Chem.**, 437, 1-2, 175–182, 1997.
15. FAEZ, R.; SCHUSTER, R. H.; DE PAOLI, M. A. A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline: II. Effect of the crosslinking method. **J. Eur. Polym.**, 38, 12, 2459-2463, 2002.
16. AVLYANOV, J. K. Stable polyaniline and polypyrrole nanolayers on carbon surface. **Synth. Met.**, 102, 1-3, 1272-1273, 1999.
17. AMBROGGIO, K. J. D.; ROTH, G. B. (ED.). **Terapia de Liberação Posicional (PRT): Avaliação e Tratamento da Disfunção Musculoesquelética**. 1ed. São Paulo: Manole, 2001.
18. CHAITOW, L. (ED.). **Síndrome da Fibromialgia: um guia para o tratamento**. São Paulo: Manole, 2002.
19. SKARE, T. L.(ED.). **Reumatologia: princípios e prática**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1999.
20. CORRIGAN, B.; MAITLAND, G. D. (ED.). **Prática clínica: ortopedia e reumatologia: diagnóstico e tratamento**. São Paulo: Premier, 2000.
21. MATTOS, R. S. (ED.). **O Exame Físico em Ortopedia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan SA, 2002.
22. TEIXEIRA, M. J. (ED.). **Dor: Conceito Interdisciplinar**. Curitiba: 2003.
23. BONICA, J. J. (ED.). **Biochemistry and Modulation of Nociception and Pain**. In: Bonica JJ. The Management of Pain. Philadelphia, Lea and Febiger, 1990, p.95-102.
24. <http://www.dor.org.br>, acessado em 10/06/2005.
25. ATKINS, P.; DE PAULA, J. (ED.). **Físico-química**. 7ª ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002. Vol. 2, p. 518.
26. **Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros-Matérias Primas**. Ministério da Indústria e do Comércio (José Hugo Castelo Branco), Superintendência da Borracha

(Luciano Alvarenga de Aguiar), Edição: Coordenadoria de Produção Industrial (Edberto Lopes Santos). Coordenação Técnica: Cleide Pieri Mirica e Edmundo Cidade da Rocha. Brasília, DF. Vol. 1, p. 183.

27. DU, G.; AVLYANOV, J.; WU, C. W.; REIMER, K. G.; BENATAR, A.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Inhomogeneous charge transport in conducting polyaniline. **Synth. Met.**, 85, 1-3, 1339-1340, 1997.
28. ZUCOLOTTO, V.; AVLYANOV, J.; MATTOSO L. H. C. Elastomeric conductive composites based on conducting polymer-modified carbon black. **Polym. Composites**, 25, 6, 617-621, 2004.
29. ZUCOLOTTO, V.; AVLYANOV, J.; GREGORIO JR., R.; MATTOSO, L. H. C. Melt processing of composites of PVDF and carbon black modified with conducting polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 94, 2, 553-557, 2004.
30. Catálogo HOECHST, KUNSTHARZE HOECHST, Technisches Merkblatt, Vulcaresen PA 510 A; Frankfurt am Main, 1984. 4p.
31. GILLER, A. Phenolharze als Vulkanisationsmittel. **Kautsch Gummi Kunstst**, 19, 188-197, 1966.
32. SMITS, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four Point Probe. **The Bell System Tech. J.**, 711-718, 1958.
33. ZUCOLOTTO, V. **Processamento por fusão de compósitos poliméricos condutores elétricos**. 1999. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
34. DIN. **Standard**. 53504. German Norm, 1994.
35. DIN. **Part 2 Standard**. 53835. German Norm, 1981.
36. BISWAS, M.; ROY, A. Thermal, stability, morphological, and conductivity characteristics of polypyrrole prepared in aqueous-medium. **J. Appl. Polym. Sci.**, 51, 9, 1575-1580, 1994.
37. ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M.; ALPERSTEIN, D. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. **J. App. Polym. Sci.**, 66, 2, 243-253, 1997.
38. TITELMAN, G. I.; ZILBERMAN; M.; SIEGMANN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M. Thermal dynamic processing of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid. **J. Appl. Polym. Sci.**, 66, 12, 2199-2208, 1997.

39. KIM, S.; KO, J. M.; CHUNG, I. J. Electrical conductive change of polyaniline-dodecylbenzene sulfonic acid complex with temperature. **Polym. Adv. Technol.**, **7**, 7, 599-603, 1996.
40. ABELL, L.; POMFRET, S. J.; ADAMS, P. N.; MONKMAN, A. P. Thermal studies of doped polyaniline. **Synth. Met.**, **84**, 1-3, 127-128, 1997.
41. OMASTOVÁ, M.; CHODÁK, I.; PIONTECK, J. Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites. **Synth. Met.**, **102**, 1-3, 1251-1252, 1999.
42. GUBBELS, F.; JEROME, R.; VANLANTHEM, E.; DELTOUR, R.; BLACHER, S.; BROUERS, F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. **Chem. Mater.**, **10**, 5, 1227-1235, 1998.
43. GUBBELS, F.; JEROME, R.; THEYSSIE, P.; VANLANTHEM, E.; DELTOUR, R.; CALDERONE, A.; PARENTE, V.; BREDAS, J. L. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends – a useful tool to design electrical conductive composites. **Macromol.**, **27**, 1972-1974, 1994.
44. SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. (ED.). **Handbook of Conducting Polymers**. Nova York: 1998. Ed. Marcell Dekker Inc., p. 467-530.
45. TCHOUDAKOV, R.; BREUER, O.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. Conductive polymer blends with low carbon black loading: High impact polystyrene/thermoplastic elastomer (styrene-isoprene-styrene). **Polym. Eng. Sci.**, **37**, 12, 1928-1935, 1997.
46. MORTON M. (ED.). **Rubber Technology**. 3rd. Ed., Kluwer Academic Publishers, 1981.
47. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. (ED.). **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: 2001. Ed. E-papers Serviços Editoriais, p. 13.
48. <http://www.sedim.org/CC05OL/Gish-OL-CC-05.html>. Acesso em 11/11/2006.
49. <http://www.poliuretanos.com.br/Cap6/61Introducao.htm>. Acesso em 11/11/2006.
50. http://es.wikipedia.org/wiki/Imagem:Delocalizacion_de_electrones_en_polimeros.png. Acesso em 11/11/2006.
51. STOKES, I. A. F.; SCOTT, J. R. R.; HUTTON, W. C. Force Distribution Under the Foot – A Dynamic Measuring System. **Biotned. Eng.**, 140-143, 1974.
52. HUTTON, W. C.; DHANENDRAN, M. The mechanics of normal and hallux valgus feet. **Clin. Orthop.**, **157**, 7-13, 1981.
53. SOAMES, R. W. Foot pressure patterns during gait. **J. Biomed. Eng.**, **7**, 2, 120-126, 1985.

54. <http://www.tecskan.com>. Acesso em 10/06/2005.